

Elektrochemische Untersuchung von
Energiespeichermaterialien für
Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Martin Opitz, M.Sc.

geboren in Torgau

Marburg an der Lahn, 2017

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 14. Juni 2017 angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. B. Roling
Zweitgutachter:	Prof. Dr. B. Harbrecht
Hochschulkenziffer:	1180
Tag der mündlichen Prüfung:	04. August 2017

Martin Opitz
Herbenerstr. 3
35041 Marburg

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

Elektrochemische Untersuchung von Energiespeichermaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Ort, Datum

Unterschrift
Martin Opitz

Danksagung

Während meiner Promotionszeit haben mich eine Reihe von Menschen begleitet und unterstützt. Diesen Menschen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. BERNHARD ROLING zum einen für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis als externer Bewerber und zum anderen für die Möglichkeit, im Bereich der Elektrochemie zu promovieren sowie für die Bereitstellung des Themas. Sein breites Wissen und sein Weitblick haben die gemeinsamen Diskussionen sehr bereichert.

Außerdem bin ich Prof. Dr. BERND HARBRECHT für die Erstellung des Zweitgutachtens dankbar, welches er trotz seines wohlverdienten Ruhestands anfertigt. Darüber hinaus danke ich Prof. Dr. ANDREAS SEUBERT für die Mitgliedschaft in der Prüfungskommission obwohl das Thema der Arbeit nicht zentraler Bestandteil seines Forschungsinteresses ist.

Viel Unterstützung habe ich auch vom gesamten Arbeitskreis ROLING erfahren. Gerade in der Anfangszeit konnte ich mich immer auf die Hilfe der Kollegen beim Kennenlernen der Messgeräte verlassen. Die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Gemeinschaftsaktivitäten auch außerhalb des Kaffeeraums bildeten einen guten Ausgleich zum Arbeitsalltag. Für seine Unterstützung mit wichtigen Simulationsdaten und seinem außerordentlich nützlichen Auswertungsprogramm für Impedanzspektren möchte ich außerdem JENS WALLAUER danken.

Bedanken möchte ich mich zudem bei meinen Bürokollegen THOMAS JÄNSCH, NICO KAISER, SEBASTIAN KRANZ und NELLA VARGAS-BARBOSA, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und gern zu Diskussionen über wissenschaftliche und sonstige Themen bereit waren. Für Anmerkungen und Verbesserungsvorschläge zu meiner Disstertation danke ich außerdem NICO KAISER, SEBASTIAN KRANZ, SANDRA MÜLLER, FABIAN SÄLZER und NELLA VARGAS-BARBOSA.

Während meiner Promotionszeit durfte ich eine Reihe von Studenten in ihrem Studium bei Bachelorarbeiten oder Vertiefungspraktika begleiten. Dabei konnte ich nicht nur mein Wissen und meine Erfahrungen weitergeben, sondern auch zusammen mit den Studenten wichtige Daten und Erkenntnisse gewinnen. Vielen Dank an JEAN PHILIPPE BEAUPAIN, JUSTUS DIERCKS, MELANIE GRÄF, JANIKA HOCHSTRASSER, PHILIPP MAIER, SANDRA MÜLLER und MAGDALENA SCHARF.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt und der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie der PHILIPPS-Universität Marburg für die gute Zusammenarbeit bei technischen Fragen und dem Bau der Kontaktpresse. Außerdem möchte ich meinen Projektpartnern JUNPEI YUE aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr.

BERND SMARSLY (Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen), DENNIS GO vom Arbeitskreis von Herrn Dr. ALEXANDER KÜHNE (DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien, Aachen) und PHILIPP LOTT aus der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. JOCHEN STOLLENWERK (Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT), Aachen) für die konstruktive Zusammenarbeit bei unterschiedlichen Projekten danken.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau NADINE und bei meiner Familie und meinen Freunden. Während der wechselvollen Promotionszeit und der nicht immer einfachen Zeit beim Schreiben der Dissertation konnte ich mich auf ihren Rückhalt und Beistand immer verlassen. Vielen Dank.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der PHILIPPS-Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. BERNHARD ROLING in der Zeit von Oktober 2013 bis Juni 2017 angefertigt und basiert auf drei Publikationen. Alle wesentlichen Erkenntnisse sind in dieser Arbeit dargestellt, detailliertere Informationen und die experimentelle Durchführung lassen sich in den folgenden Publikationen nachlesen

M. Opitz, J. Yue, J. Wallauer, B. Smarsly, B. Roling; “Mechanisms of Charge Storage in Nanoparticulate TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anodes: New Insights from Scan rate-dependent Cyclic Voltammetry”; *Electrochim. Acta* 168 (2015), S. 125-132.

M. Opitz, D. Go, P. Lott, S. Müller, J. Stollenwerk, A. J.C. Kuehne, B. Roling; “On the interplay of morphology and electronic conductivity of carbon fiber mats for supercapacitor applications”; *J. Appl. Phys.* submitted.

D. Go, M. Opitz, P. Lott, K. Rahimi, J. Stollenwerk, H. Thomas, M. Möller, B. Roling, A. J.C. Kuehne; “Electrochemical characterization of laser-carbonized polyacrylonitrile nanofiber fleeces with high double-layer capacitance”; *J. Power Sources* submitted.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
Symbolverzeichnis	v
1 Einleitung und Ziel	1
2 Theorie	4
2.1 Energiespeicherung über Interkalation	4
2.1.1 Interkalation von Lithium	4
2.1.2 Materialien für Lithium-Ionen Batterien	7
2.1.3 Kathodenmaterialien	7
2.1.4 Anodenmaterialien	8
2.2 Kapazitive Energiespeicherung	13
2.2.1 Theorie zu elektrochemischen Doppelschichten	13
2.2.2 Kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien	18
2.2.3 Methoden zur Messung der elektronischen Leitfähigkeit	21
2.3 Pseudokapazitive Energiespeicherung	23
3 Kumulativer Teil	26
3.1 Ladungsspeichermechanismus in nanopartikulären TiO_2 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anoden .	27
3.2 Einfluss der Morphologie auf die elektronische Leitfähigkeit	31
3.3 Electrochemische Untersuchung von laser-carbonisierten Nanofaservliesen	36
4 Zusammenfassung	41
5 Conclusion	43
6 Ausblick	45
Literatur	47
Anhang	55
Wissenschaftlicher Werdegang	92

Abkürzungsverzeichnis

[BMP][TFSI]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
BET-Methode	Methode nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER
CDC	Carbide-derived carbons, aus Carbiden hergestelltes Kohlenstoffmaterial
CNT	Carbon nanotubes, Kohlenstoffnanoröhchen
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemical vapour deposition, chemische Dampfabcheidung
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetzes
[EMIM][TFSI]	1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
LTO	Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
PAN	Polyacrylnitril
RVK	Regionalverkehr Köln
SEI	Solid-Electrolyte-Interface, Grenzflächenschicht aus festen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten
SEM	Scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
WAXS	Wide angle X-ray scattering, Weitwinkel-Röntgenstreuung

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
β	-	Verengungsfaktor
γ	-	Parameter im Modell von KORNYSHEV
Δ_{RG}	kJ mol^{-1}	Freie Reaktionsenthalpie
ϵ	-	Volumenanteil der leitenden Phase
$\epsilon_0 \epsilon_r$	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$	Permittivität
μ	kJ mol^{-1}	Chemisches Potential
$\mu_{\text{Li, An}}$	kJ mol^{-1}	Chemisches Potential von Lithium in der Anode
$\mu_{\text{Li, Kath}}$	kJ mol^{-1}	Chemisches Potential von Lithium in der Kathode
μ_{Li}	kJ mol^{-1}	Chemisches Potential von Lithium
$\tilde{\mu}$	kJ mol^{-1}	Elektrochemisches Potential
$\tilde{\mu}_{e^-}$	kJ mol^{-1}	Elektrochemisches Potential der Elektronen
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+, \text{An}}$	kJ mol^{-1}	Elektrochemisches Potential der Lithiumionen in der Anode
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+, \text{Kath}}$	kJ mol^{-1}	Elektrochemisches Potential der Lithiumionen in der Kathode
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$	kJ mol^{-1}	Elektrochemisches Potential der Lithiumionen
$\tilde{\mu}_{\text{Li}}$	kJ mol^{-1}	Elektrochemisches Potential von Lithium
ν	mV s^{-1}	Scanrate
ρ	Ωcm	Spezifischer Widerstand
$\rho(x)$	C m^{-3}	Raumladungsdichte
σ_{eff}	S cm^{-1}	Effektive Leitfähigkeit
σ_0	S cm^{-1}	Intrinsische Leitfähigkeit des Materials
τ	-	Tortuosität

Symbolverzeichnis

τ_{DS}	s	Zeitkonstante der Doppelschichtbildung
φ	V	Elektrisches Potential
$\varphi(x)$	V	Elektrisches Potential im Abstand x
φ_{Lsg}	V	Potential in der Lösung
$\Delta\varphi(x)$	V	Potentialunterschied
A	cm ²	Elektrodenfläche eines Plattenkondensators
A_{BET}	m ² g ⁻¹	Oberfläche nach der Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER
a	cm	Durchmesser der Hydrathülle
A_{cond}	cm ²	Leitende Fläche bei der „bar-type“ Methode
A_{cyl}	cm ²	Querschnittsfläche eines Zylinders
A_{elec}	cm ²	Kontaktfläche zwischen Elektrode und Probe
A_i	m ² g ⁻¹	Inkrementelle Oberfläche
b	-	Exponent, der ein Maß für den Anteil von pseudokapazitiven Effekten darstellt
c_i	mol l ⁻¹	Konzentration des Ions i
C_A	μF cm ⁻²	Flächenbezogene Kapazität
C^{diff}	F	Differentielle Kapazität
C_{GC}^{diff}	F	Differentielle Kapazität nach dem GOUY-CHAPMAN-Modell
C_{Helm}	F	Kapazität der HELMHOLTZ-Schicht
C_m	F g ⁻¹	Massenbezogene Kapazität
C_{Stern}	F	Kapazität nach dem STERN-Modell
d	cm	Dicke des Materials
d_p	nm	Porengröße
e	C	Elementarladung
E	V	Potential in der Cyclovoltammetrie
ΔE	V	Elektromotorische Kraft des Systems
F	C mol ⁻¹	FARRADAY-Konstante

G	-	Korrekturfaktor aufgrund der Morphologie
I_{AB}	A	Strom, der von Elektrode A zu Elektrode B fließt
I_{AC}	A	Strom, der von Elektrode A zu Elektrode C fließt
$j(E)$	$A\text{ cm}^{-2}$	Stromdichte
j_{Plat}	$A\text{ cm}^{-2}$	Plateau der Stromdichte
k_B	$J\text{ K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$	BOLTZMANN-Konstante
k_C	-	Pseudokapazitiver Anteil des Stroms
k_F	-	FARDAYScher Anteil des Stroms
L_{eff}	cm	Effektive Länge des Transportweges
L_{elec}	cm	Abstand der Elektroden
n	-	Anzahl der Leitungspfade
Q	C	Ladung
Q_A	$C\text{ cm}^{-2}$	Flächennormierte Ladungsmenge
Q_A^{Elek}	$C\text{ cm}^{-2}$	Flächennormierte Ladung an der Elektrode
R	Ω	Gemessener Widerstand
$R_{AB,CD}$	Ω	Widerstand aufgrund des Stroms zwischen Elektrode A und B und dem Potential zwischen C und D
$R_{AC,BD}$	Ω	Widerstand aufgrund des Stroms zwischen Elektrode A und C und dem Potential zwischen B und D
T	K	Temperatur
u, v, w	-	Empirischer Exponent von ϵ , β und τ
U_{BD}	V	Gemessenes Potential zwischen Elektrode B und D
U_{CD}	V	Gemessenes Potential zwischen Elektrode C und D
V_{ges}	cm^3	Gesamtvolumen der Probe
V_{transp}	cm^3	Volumen der leitenden Phase
x	cm	Abstandes zur Elektrode
z	-	Ladungszahl
z_i	-	Ladungszahl des Ions i

1 Einleitung und Ziel

Mit der Verabschiedung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2000 wurde der Startschuss für die Energiewende und damit für die besondere Förderung erneuerbarer Energien gegeben.[1] Seitdem hat das Gesetz mehrere Änderungen erfahren. In der seit dem 01. Januar 2017 in Kraft getretenen Reform des Gesetzes wurde der Fokus der Regulierung auf den Ausbau des Stromnetzes gelegt.[2] Dieser Schritt war notwendig, da die Verteilung von Energieverbrauchern und Energieerzeugern in Deutschland regional sehr unterschiedlich ist. Dabei ist der Norden Deutschlands aufgrund des dort produzierten Stroms aus Windkraftanlagen ein Gebiet, in dem mehr Energie erzeugt als verbraucht wird. An den Industriestandorten im Süden hingegen wird mehr Strom verbraucht, als erzeugt werden kann. Um diesem Ungleichgewicht entgegen zu wirken, soll nun zum einen der Stromnetzausbau in Deutschland vorangetrieben werden und zum anderen die Errichtung von Windparks regional reguliert werden.[3]

Neben der regionalen Verteilung kommt es jedoch bei der Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energieträgern auch zu zeitlichen Schwankungen, da beispielsweise der Strom aus Windkraftanlagen oder Solaranlagen nicht kontinuierlich erzeugt werden kann. Um dieses Ungleichgewicht auszugleichen, wurde das „Smart-Grid“-Konzept entwickelt. Dieses Konzept beinhaltet die Kommunikation zwischen Stromerzeugern und -verbrauchern, sodass diese zur optimalen Stromversorgung aufeinander abgestimmt werden können. Darüber hinaus soll überschüssig produzierter Strom zwischengespeichert werden.[4] Eine klassische Speichertechnologie ist das Pumpspeicherwerk, bei dem Energie durch Pumpen von Wasser in ein hochgelegenes Sammelbecken gespeichert wird. Bei Bedarf wird das Wasser aus dem Sammelbecken entlassen und zur Stromerzeugung über Turbinen genutzt. Gegen diese Technologie spricht jedoch die begrenzte Auswahl an geeigneten Standorten. Zudem liegen die Netzschwankungen teilweise im Bereich von Sekunden oder Minuten und können aufgrund der langen Zeit, die zum Speichern oder Erzeugen des Strom benötigt wird, nicht ausgeglichen werden.[4]

Deutlich flexibler agieren hier Speichersysteme, die auf elektrochemische Weise Energie speichern. In Frage kommen hier Batterien oder Superkondensatoren. Während Batterien hohe gravimetrische Energiedichten aufweisen, weisen Superkondensatoren hohe Leistungsdichten auf, da sie innerhalb von Sekunden aufgeladen oder entladen werden können (siehe Abbildung 1.1).[5] Dabei ist die Ladezeit von Lithium-Ionen-Batterien im Bereich von Stunden jedoch zu lang für die im Sekundenbereich auftretenden Spannungsspitzen. Superkondensatoren weisen hingegen im Vergleich zu Batterien geringere Energiedichten auf, können also weniger Energie bezogen auf das Gewicht der Zelle speichern (siehe Abbildung 1.1).[5] Eine Kombination aus beiden Techno-

1 Einleitung und Ziel

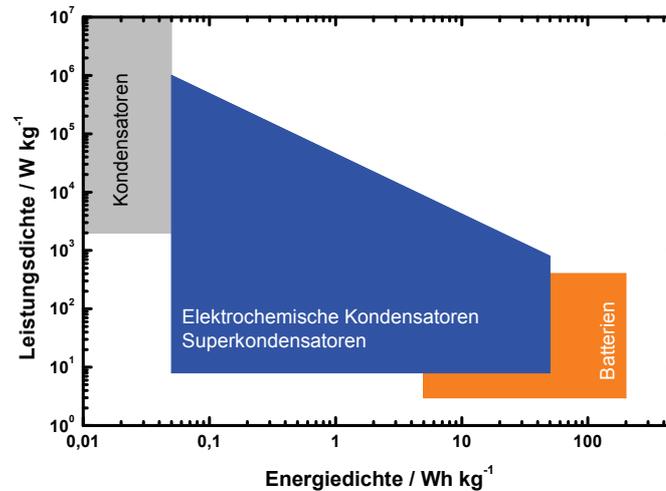


Abbildung 1.1: Ragone-Diagramm für verschiedene Energiespeichersysteme (adaptiert von [5]).

logien könnte überschüssigen Strom innerhalb von Sekunden in Superkondensatoren speichern und dann langsam an Lithium-Ionen-Batterien weitergeben, wo der Strom über längere Zeit gespeichert werden kann. Auf der anderen Seite können Superkondensatoren Spannungsabfälle im Sekundenbereich ausgleichen und werden anschließend von Lithium-Ionen-Batterien wieder aufgeladen.

Ein Bereich, in dem dieses Konzept bereits Anwendung findet, ist die Elektromobilität, da auch hier die Energienutzung sehr stark schwankt. So wird beispielsweise beim Anfahren in kurzer Zeit viel Energie benötigt, während beim Bremsen Energie zurückgewonnen werden kann, die jedoch ebenfalls innerhalb von Sekunden gespeichert werden muss. Seit 2011 sind daher im Gebiet des Regionalverkehrs Köln (RVK) Busse mit Brennstoffzellenantrieb im Einsatz, bei denen Spannungsspitzen beim Beschleunigen und Energierückgewinnung beim Bremsen über ein System aus Superkondensatoren und Batterien ausgeglichen werden.[6] Als Nachteil sehen die Betreiber der Verkehrsgesellschaft jedoch das hohe Gewicht der Busse, ein Hinweis darauf, dass die Energiedichte der verwendeten Materialien noch nicht hoch genug ist.[6] Es besteht somit weiterhin Forschungsbedarf.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Energiespeicherung in Lithium-Ionen-Batterien und in Superkondensatoren. Die Theorie zu Lithium-Ionen-Batterien findet sich in Kapitel 2.1 ab Seite 4, während die Theorie zu Superkondensatoren in Kapitel 2.2 ab Seite 13 beschrieben ist. In Bezug auf die Lithium-Ionen-Batterie werden insbesondere titanoxidhaltige Anodenmaterialien untersucht, die zur Erhöhung der Oberfläche und Verbesserung der Diffusion von Lithiumionen in das Material, nanostrukturiert wurden. Zusätzlich zur somit erreichten Erhöhung der speicherbaren Ladungsmenge bezogen auf die Masse [7, 8] soll untersucht werden, inwiefern sich pseudokapazitive Effekte nachweisen lassen (vgl. Kapitel 2.3, Seite 23). Diese würden dazu führen, dass die Energiespeicherung in solchen Materialien nicht mehr durch die

Diffusion von Lithiumionen limitiert wäre. Das Material würde so eine höhere Leistungsdichte aufweisen. Eine Beschreibung zu diesen Untersuchungen findet sich in Kapitel 3.1 ab Seite 27.

Darüber hinaus werden Materialien für Superkondensatoren untersucht, die aus zu Vliesen gesponnenen Fasern aus Polyacrylnitril (PAN) bestehen, die anschließend carbonisiert wurden. Diese Materialien weisen jedoch eine recht komplexe Struktur auf, was Auswirkungen auf die Leitfähigkeit des Materials hat. Daher soll der Einfluss der Geometrie auf den elektrischen Leitungsprozess untersucht werden. Eine Beschreibung der Ergebnisse ist in Kapitel 3.2 ab Seite 31 zu finden. Aufgrund der ohnehin hohen Leistungsdichte von Superkondensatoren ist bei den untersuchten Materialien interessant, wie die speicherbare Kapazität bezogen auf die Masse erhöht werden kann. Hierfür sollen Vliese untersucht werden, die entweder im Ofen oder mit Hilfe eines Lasers carbonisiert wurden. Da bei der Verwendung eines Lasers als Wärmequelle die Temperatur des Materials homogener verteilt ist, kann angenommen werden, dass sich dies positiv auf die Morphologie und die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt. Eine Aktivierung der Materialien im Anschluss an die Carbonisierung kann ebenfalls zur Erhöhung der Kapazität beitragen. Daher soll im dritten Teil der Arbeit sowohl der Einfluss der Carbonisierungsmethode auf die Kapazität der Zelle als auch die Auswirkungen durch zusätzliche Aktivierung des Materials untersucht werden. Dies ist in Kapitel 3.3 ab Seite 36 beschrieben.

2 Theorie

Die elektrochemische Energiespeicherung beruht auf der Tatsache, dass bei bestimmten Reaktionen oder Prozessen dadurch elektrische Arbeit verrichtet werden kann, dass Ionenfluss und Elektronenfluss voneinander getrennt werden können. Dieses Prinzip macht unweigerlich das Vorhandensein von Separatoren, die durchlässig für Ionen, jedoch undurchlässig für Elektronen sind, und (mindestens) zwei Elektroden unterschiedlicher Polarität nötig. Als mögliche Reaktionen bieten sich Redoxreaktionen an, deren Vielzahl sich auch in den verschiedenen nicht wiederaufladbaren Primärbatterien widerspiegelt. Unter den wiederaufladbaren Batterien haben sich für mobile Anwendungen vor allem Lithium-Ionen-Akkumulatoren¹ durchgesetzt. Die Lithium-Ionen-Batterie basiert dabei auf der Interkalation von Lithium in zwei Elektrodenmaterialien, die sich in ihrem Bestreben unterscheiden, Lithium einzulagern.

Ein elektrochemischer Speicherprozess, der gänzlich ohne elektrochemische Reaktion auskommt ist die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Dabei lagern sich an zwei unterschiedlich polarisierten Grenzflächen Anionen bzw. Kationen an, sodass es zur elektrisch nutzbaren Ladungstrennung kommt. Darüber hinaus existieren noch sogenannte pseudokapazitive Prozesse. Hierbei finden elektrochemische Reaktionen statt, die jedoch auf die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt beschränkt sind. Diese drei Speichermechanismen sollen im Folgenden näher beleuchtet werden.

2.1 Energiespeicherung über Interkalation

2.1.1 Interkalation von Lithium

Eines der ersten Materialien, bei denen die Einlagerung von Lithiumionen untersucht wurden, waren Metallchalkogenide mit Schichtstruktur wie Titansulfid (TiS_2), Molybdensulfid (MoS_2) oder Niobselenid (NbSe_2).^[9–11] Der Begriff Interkalation beschreibt dabei die Einlagerung eines Gastmoleküls oder -atoms in die Schichtstruktur des Wirts. In Abhängigkeit von der Wirtsstruktur lässt sich das Gastteilchen unterschiedlich leicht einlagern, ein Maß hierfür ist das chemische Potential μ . Da hier jedoch elektrochemische Gleichgewichte betrachtet werden, bei denen Potentialdifferenzen $\Delta\varphi$ angelegt werden, muss das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ betrachtet werden.

¹Während im Deutschen früher noch zwischen den nicht wiederaufladbaren Batterien und den wiederaufladbaren Akkumulatoren unterschieden wurde, werden mittlerweile wie im Englischen auch die aufladbaren Akkumulatoren als Batterien bezeichnet.

2.1 Energiespeicherung über Interkalation

Dieses setzt sich zusammen aus dem chemischen Potential μ und der Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ multipliziert mit der FARRADAY-Konstante F und der Ladungszahl z .

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\Delta\varphi \quad (2.1)$$

Im Falle von elementarem Lithium ($z = 0$) entspricht das chemische Potential μ_{Li} dem elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}_{\text{Li}}$. Diese setzen sich zusammen aus dem elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$ der Lithiumionen und dem elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}_{\text{e}^-}$ der Elektronen.

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (2.2)$$

In einer Lithium-Ionen-Batterie mit zwei unterschiedlichen Wirtsstrukturen gibt es demzufolge auch zwei (elektro-)chemische Potentiale von Lithium in der jeweiligen Wirtsstruktur. Der Unterschied der beiden chemischen Potentiale bestimmt nun die Elektromotorische Kraft des Systems ΔE (multipliziert mit der FARRADAY-Konstante F , siehe Gleichung (2.3)). Dabei ist das chemische Potential von Lithium in der Anode $\mu_{\text{Li, An}}$ höher als in der Kathode $\mu_{\text{Li, Kath}}$. Da der Elektrolyt im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Elektroden steht, sind die elektrochemischen Potentiale der Lithiumionen in der Anode und in der Kathode gleich ($\tilde{\mu}_{\text{Li}^+, \text{An}} - \tilde{\mu}_{\text{Li}^+, \text{Kath}} = 0$).² Damit hängt ΔE nur noch vom Unterschied der elektrochemischen Potential der Elektronen in der Anode und in Kathode ab (siehe Gleichung (2.3)).[12]

$$\Delta E \cdot F = \mu_{\text{Li, An}} - \mu_{\text{Li, Kath}} = \tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{An}} - \tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{Kath}} \quad (2.3)$$

Die Arbeit, die von der Batterie verrichtet wird, stammt folglich nur vom elektrischen Strom zwischen den Elektroden, während Lithiumionen von einer Elektrode zur anderen wandern, ohne Arbeit zu verrichten. Demzufolge wird die gesamte freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ in elektrische Energie umgewandelt, was zu einer enorm hohen Effizienz führt.[12]

Im ungeladenen Zustand ist Lithium in das Kathodenmaterial eingelagert und wird während des Ladens unter Oxidation der Wirtsstruktur deinterkaliert (siehe Abbildung 2.1 (a)). Dabei sinkt das elektrochemische Potential der Elektronen in der Kathode. Die aus der Kathode deinterkalierten Lithiumionen wandern zur Anode und werden dort in das Anodenmaterial interkaliert, wodurch das elektrochemische Potential der Elektronen in der Anode steigt. Insgesamt steigt also ΔE in Gleichung (2.3) aufgrund der beim Laden aufgewendeten elektrischen Arbeit an. Beim Entladen führt der Unterschied der chemischen Potentiale von Lithium dazu, dass Lithium an der Anode oxidiert³ und deinterkaliert wird, wobei $\tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{An}}$ sinkt. Lithium wandert zur Kathode und wird dort interkaliert und reduziert ($\tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{Kath}}$ steigt). Dadurch sinkt E immer weiter ab.

²Hier ist die Unterscheidung zwischen μ_{Li^+} und $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$ essentiell, da der von 0 verschiedene Unterschied der chemischen Potentiale durch die angelegte Potentialdifferenz ausgeglichen wird.

³Anders als beim Ladevorgang sind die Bezeichnungen für Anode und Kathode beim Entladen gerechtfertigt.

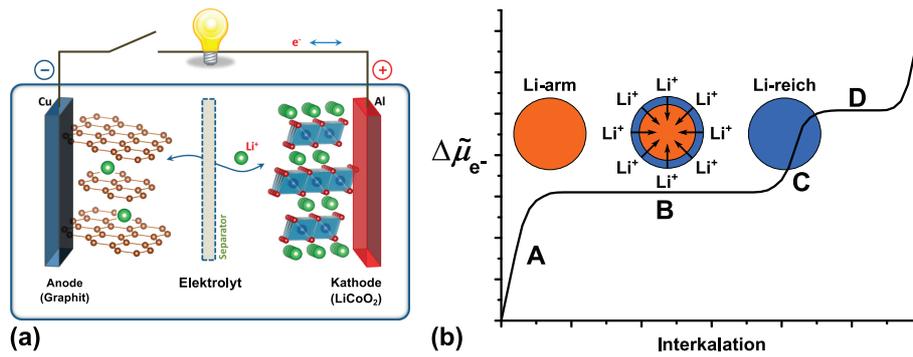


Abbildung 2.1: (a) Schematischer Aufbau einer Lithiumionen-Batterie.[13] (b) Änderung des elektrochemischen Potentials der Elektronen während der galvanostatischen Interkalation von Lithium (adaptiert von [12]).

Die während der Interkalation bzw. Deinterkalation stattfindenden Prozesse lassen sich anhand von galvanostatischen Spannungskurven veranschaulichen. In Abbildung 2.1 (b) ist die Änderung des elektrochemischen Potentials der Elektronen $\tilde{\mu}_{e^-}$ während der Interkalation von Lithium in das Elektrodenmaterial (beim Laden die Anode, beim Entladen die Kathode) gezeigt. Zu Beginn der Interkalation wird Lithium in die Matrix der Elektrode eingelagert, was aufgrund der Ähnlichkeit zu Lösungen in flüssigen Phasen als „Solid Solution“ bezeichnet wird. Da sich beim Einlagern von Lithium die chemische Zusammensetzung des Materials ändert, steigt $\tilde{\mu}_{e^-}$ an (Abbildung 2.1 (b), **A**). In vielen Materialien ist ab einem gewissen Ladezustand ein Plateau der messbaren Spannung zu beobachten. Dies deutet auf das Vorliegen von zwei koexistierenden Phasen hin, die sich ineinander umwandeln (**B**). Im Fall der Interkalation liegt daher eine Li-arme Phase vor, die sich nach und nach in die Li-reiche Phase umwandelt, sodass sich die Phasengrenze innerhalb des Materials verschiebt.[12] Bei partikulären Materialien wird dabei oftmals ein „Core-Shell“-Mechanismus beobachtet (siehe Abbildung 2.1 (b)). Hierbei bildet sich die Li-reiche Phase am äußeren Rand des Partikels, vereint sich zu einer Schale, die nach und nach bis zum Kern des Partikels wächst⁴ (siehe Abb. 2.1 (b)).[14] Da sich die chemische Zusammensetzung des Materials nicht ändert, sondern lediglich der Anteil der einen Phase zugunsten der anderen Phase kleiner wird, ändert sich auch $\tilde{\mu}_{e^-}$ nicht und die messbare Spannung bleibt konstant.[12]

Ist die Zwei-Phasen-Umwandlung abgeschlossen, kann Lithium zunächst nur in die Li-reiche Phase eingelagert werden, wodurch $\tilde{\mu}_{e^-}$ wieder ansteigt (**C**). Bei weiterer Lithiumeinlagerung können zusätzlich noch Umwandlungsreaktionen stattfinden, bei denen ebenfalls ein Plateau beobachtet wird (**D**). Diese Umwandlungsreaktionen sind meist Zersetzungsreaktionen, wie z.B. beim Kathodenmaterial Lithiumcobaltoxid LiCoO₂, das bei sehr hohem Lithiumgehalt zu Co und Li₂O zerfällt. Auch hier ändert sich $\tilde{\mu}_{e^-}$ nicht, da die Ausgangsphase (im Beispiel LiCoO₂) und die beiden Umwandlungsphasen (Co und LiO₂) in unterschiedlichen Verhältnissen vorlie-

⁴Beim Entladen läuft dieser Mechanismus entsprechend umgekehrt ab, sodass sich die Li-arme Phase außen bildet und nach innen wächst.

gen.[12] Dieses zweite Plateau wird für die Energiespeicherung in sogenannten Konversionsmaterialien genutzt. Diese liegen meist als Elemente (z.B. Schwefel oder Selen) vor, die dann während der Einlagerung Verbindungen mit Lithium bilden. In reinen Interkalationsmaterialien wird jedoch das Konversionsplateau vermieden, um eine hohe Reversibilität des Speichervorgangs zu gewährleisten.

2.1.2 Materialien für Lithium-Ionen Batterien

Seit den ersten Untersuchungen zur Interkalation von Lithium in Gaststrukturen hat sich die Speicherung elektrischer Energie stetig weiter entwickelt und wirkt bis in den Alltag hinein. Dass das Element Lithium für den Einsatz in Batterien besonders geeignet ist, wird schon an seinen Eigenschaften deutlich. Zu den besonderen Eigenschaften von Lithium ist hierbei das mit $-3,04\text{ V}$ niedrigste Standardpotential aller chemischen Elemente zu nennen, woraus auch die hohen Zellspannung der Li-Ionen Zellen resultiert. Hinzu kommen das geringe Atomgewicht und der sehr kleine Atomradius, wodurch hohe gravimetrische und volumetrische Kapazitäten möglich sind.

Auch wenn das Wirkungsprinzip der Lithiumionen-Batterie relativ einfach erscheint, treten bei der praktischen Anwendung weitere Prozesse auf, die den Speichervorgang komplizierter machen. In realen Systemen kommt es dabei je nach Zellspannung und Stabilität des Elektrolyten zu Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten. Die zumeist festen Zersetzungsprodukte akkumulieren an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt und bilden das sogenannte „Solid-Electrolyte-Interface“ (SEI), eine Schicht, die elektronisch isolierend, aber durchlässig für Lithiumionen ist. Wenn sich diese Schicht nach wenigen Zyklen ausgebildet hat und stabil bleibt, trägt sie zur Stabilisierung des Systems bei, da sie weitere exotherme Zersetzung des Elektrolyten verhindert, die schlimmstenfalls zum thermischen Durchbrennen („thermal runaway“) der Zelle führen könnten.

Ein wichtiges Forschungsfeld auf dem Gebiet der Lithium-Ionen-Batterien ist auch die Suche nach geeigneten Materialien für Kathode und Anode. Entscheidende Kriterien sind hier die speicherbare Ladungsmenge und die nutzbare Spannung.

2.1.3 Kathodenmaterialien

Als reine Interkalationsmaterialien für Kathoden werden im wesentlichen drei Arten von Materialien untersucht: Metallchalkogenide, Übergangsmetalloxide und Polyanionische Verbindungen. Eine vierte Gruppe, die Umwandlungsmaterialien, soll in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden, da hier neben der Interkalation auch Reaktionen zwischen Lithium und der Gaststruktur ablaufen. Die ersten Materialien, an denen die Interkalation von Lithium untersucht wurde, gehören zur Gruppe der Metallchalkogenide. Dazu zählen TiS_3 , NbSe_3 [15] und LiTiS_2 [9]. Diese Materialien ermöglichen zwar hohe gravimetrische Kapazitäten, weisen jedoch niedrige Zellspannungen im Bereich von 2 V auf.

Deutlich höhere Zellspannungen im Bereich von 3,8 bis 4,1 V ermöglichen Übergangsmetall-oxide. Zu den zuerst untersuchten Übergangsmetallverbindungen, die dafür in Frage kommen, gehören Lithiumcobaltoxid und Lithiumnickeloxid, die beide in der Gruppe von GOODENOUGH untersucht wurden.[16] Diese Verbindungen bilden schichtartige Kristallstrukturen aus, in die Lithium sehr gut interkalieren kann. Insbesondere die hohe Entladespannung und die gute Zyklenstabilität machen diese Materialien dabei besonders attraktiv. Problematisch ist jedoch die thermische Instabilität ab 200 °C, die aus der exothermen Zersetzung des Materials unter Sauerstofffreisetzung resultiert.[17] Die Gefahr eines thermischen Durchbrennens der Zelle besteht auch hier. Hinzu kommt der hohe Rohstoffpreis von Cobalt, der die Wirtschaftlichkeit der Zelle mindert. Durch den Zusatz von anderen Metallen kann die thermische Stabilität deutlich erhöht werden. Schon die Mischung aus Nickel- und Cobaltoxid und der Einsatz von Aluminiumoxid tragen hier zur Stabilisierung bei.[18, 19] Das aus diesen Überlegungen entstandene $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ wird auch in kommerziellen Zellen verwendet, bildet allerdings keine auf langen Zeitskalen stabile SEI aus.[20] Um ganz auf die gesundheitsschädlichen und teuren Elemente Ni und Co zu verzichten, wurde die Verwendung von manganoxidhaltigen Verbindungen untersucht. Allerdings erwies sich LiMnO_2 nicht als besonders zyklenstabil, da sich die Schichtstruktur teilweise in eine Spinellstruktur umwandelt und sich Mn^{2+} -ionen bei der Disproportionierung von Mn^{3+} zu Mn^{2+} und Mn^{4+} im Elektrolyten lösen.[21] Die Zyklenstabilität dieses Materials konnte durch den Einsatz von Nickeloxid und Cobaltoxid verbessert werden.[22, 23] Allerdings sind dadurch die beiden Elemente, die vermieden werden sollen, wieder in der Verbindung enthalten, wenn auch mit geringerem Anteil.

Eine ganz andere Struktur bilden die Polyanionischen Verbindungen. Diese bestehen aus $(\text{XO}_4)^{3-}$ -Gruppen ($\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$), die zusammen mit Übergangsmetallen Olivinstrukturen ausbilden. Ein wichtiger Vertreter ist dabei LiFePO_4 , welches auch kommerziell eingesetzt wird. Vorteil des Materials sind vor allem die thermische Stabilität und Leistungsfähigkeit, auch wenn das Standardpotential gegen Li/Li^+ mit 3,4 V sowie die ionische und elektronische Leitfähigkeit vergleichsweise gering sind.[24]

2.1.4 Anodenmaterialien

Als Anodenmaterial wäre die Verwendung von elementarem Lithium als Anode aufgrund des sehr niedrigen Standardpotentials sinnvoll. Problematisch ist dabei allerdings das Dendritenwachstum während des Ladevorgangs, das nach wenigen Zyklen zum Kurzschluss in der Zelle führt. In kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen wird daher vor allem Graphit als Anode verwendet, da Lithium zwischen die Graphitschichten interkaliert werden kann. Die Interkalation und Deinterkalation läuft bei Potentialen sehr nahe am Standardpotential von elementarem Lithium ab, was zu hohen Zellspannungen führt. Wirtschaftliche Vorteile, wie geringe Kosten und gute Verfügbarkeit haben zusätzlich dazu beigetragen, dass Graphitanoden kommerziell genutzt werden. Ein großer Vorteil von kohlenstoffhaltigen Materialien ist die enorme Bandbreite an Strukturierungen. Dabei weisen Elektroden aus Kohlenstoff in der Regel eine sehr gute elektrische

Leitfähigkeit auf, unterscheiden sich aber deutlich in den Diffusionskoeffizienten von Lithium. So finden sich in der Literatur Lithium-Diffusionskoeffizienten in graphitischen Materialien von 10^{-6} bis $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, je nach Herstellung der Elektrode und Ladezustand der Zelle.[25–29] Diese Bandbreite lässt sich damit erklären, dass die Diffusion der Lithiumionen zwischen den Graphen-Schichten deutlich schneller ist (10^{-6} bis $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), als entlang von Korngrenzen, die die einzelnen Graphen-Domänen voneinander trennen ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).[30] Je nach dem wie die Elektroden strukturiert sind, überwiegt dann entweder die Diffusion entlang der Korngrenzen oder innerhalb der Graphen-Schichten.

Strukturierte Anoden aus Kohlenstoff

Werden organische Materialien auf etwa $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, dann bilden sich geordnete Graphitstrukturen aus, sofern das Ursprungsmaterial nicht zu stark vernetzt ist. Diese graphitisierbaren Kohlenstoffmaterialien werden auch als „Soft Carbon“ bezeichnet. Die geordnete Struktur dieser Materialien zusammen mit dem kleinen Ionenradius von Li^+ sind dafür verantwortlich, dass sich Lithium bis zu einem stöchiometrischen Verhältnis von LiC_6 interkalieren lässt, was einer theoretischen Ladekapazität 372 mA h g^{-1} entspricht.[31] Diese Kapazität wird auch in vielen Fällen erreicht, sofern nicht zu viele Defekte in der Struktur vorliegen. Die Schichtstruktur ermöglicht jedoch neben der Interkalation von Lithium teilweise auch das Eindringen von Elektrolytmolekülen, insbesondere dann, wenn Propylencarbonat verwendet wird. Dadurch kommt es zum Ablösen einzelner Schichten, wodurch die Elektrode langsam zerstört wird.[32]

Stark vernetzte organische Materialien sind durch hohe Temperaturen nur schwer zu graphitisieren, sodass sich viele kleinere Graphit-Domänen ausbilden. Aufgrund der ungeordneten Strukturen dieser „Hard Carbon“ genannten Materialien ist die Gefahr der Ablösung geringer. Außerdem schaffen die vereinzelt Graphit-Domänen und Defekte zusätzliche Räume, in denen sich Lithium anlagern kann, wodurch stöchiometrisch mehr Lithium eingelagert werden kann als LiC_6 . [33–35]

Eine dritte Klasse an Kohlenstoffmaterialien stellen die Materialien dar, die auf Kohlenstoffnanoröhren basieren (Carbon nanotubes, CNT). Die Grundstruktur besteht aus einer einzelnen Graphen-Schicht, die zu einer Röhre gerollt ist. Bei diesen Materialien, die u.a. durch Lichtbogenentladung [36] und chemische Dampfabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) [37] hergestellt werden, kann sogar ein Stöchiometrieverhältnis von $\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$ erreicht werden. Dies entspricht einer Kapazität von 1000 mA h g^{-1} . [38] Bemerkenswert an dieser Art von Elektroden ist, dass durch Vakuum- oder Überdruckfilterung einer stabilen Suspension von Kohlenstoffnanoröhren über einen inerten porösen Träger (z.B. TEFLON) ein flexibles Gewebe entsteht, das als selbsttragende Elektroden verwendet werden kann. Der Einsatz von Bindern oder Leitadditiven wird dadurch überflüssig, sodass die Elektrodenmasse der Masse des Aktivmaterials entspricht. Zusätzlich könnte das Gewebe auch als Stromabnehmer und Trägermaterial für andere Aktivmaterialien dienen. [39]

Ein großer Nachteil dieser Materialien ist jedoch die Verformung des Gitters während der Interkalation und Deinterkalation. Die somit verursachte Volumenänderung von bis zu 10% [40, 41] kann gerade bei sehr kompakter Bauweise der Zellen innere mechanische Spannungen und sogar das Aufbrechen der Ummantelung verursachen. Hinzu kommt die Ausbildung dicker SEI-Schichten, die die Lebensdauer der Zelle reduzieren. Abhilfe schaffen hier titanoxidhaltige Materialien, bei denen die Elektrolytzerersetzung weniger stark ausgeprägt ist, da das Interkalationspotential höher ist.

Titanoxidhaltige Anodenmaterialien

Ein wichtiger Vertreter titanoxidhaltiger Anodenmaterialien ist Titandioxid (TiO_2), das vor allem in drei Kristallstrukturen vorkommt, Rutil, Anatas und Brookit. Rutil und Anatas bilden beide tetragonale Strukturen aus, in denen ein Titanatom von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Während diese TiO_6 -Oktaeder in der Anatasstruktur ausschließlich kantenverknüpft sind, sind sie in der Rutilstruktur sowohl ecken- als auch kantenverknüpft. Neben Rutil [42, 43] und Brookit [44] liegt das Hauptaugenmerk der Forschung dabei auf Anatasstrukturen. Problematisch an Brookit ist jedoch seine Metastabilität, die die Synthese dieser Struktur sehr erschwert.

Theoretisch ist die Interkalation von Lithium in Anatas bis zu Li_1TiO_2 möglich, was einer Kapazität von $335,6 \text{ mA h g}^{-1}$ entspricht. Zum Erreichen dieser Kapazität ist die Nanostrukturierung unerlässlich. Angestrebt wird dabei sowohl eine Erhöhung der Oberfläche, als auch eine Verkürzung der Diffusionswege. Dies führt in vielen Fällen zu einer Erhöhung der gravimetrischen Kapazität, da mehr Material für Li-Ionen erreichbar ist und Behinderungen durch die niedrige Leitfähigkeit und Diffusionslimitierungen minimiert werden.[7, 8] Teilweise wird auch das Auftreten von pseudokapazitiven Effekten diskutiert (vgl. Kapitel 2.3, Seite 23), die eine schnellere Speicherung ermöglichen sollen. Insbesondere mittels Cyclovoltammetrie soll es möglich sein, einen zusätzlichen kapazitiven Anteil bei nanostrukturierten Materialien zu ermitteln, der als Pseudokapazität bezeichnet wird.[45]

Neben den Transporteigenschaften im Material ändert sich durch die Verkleinerung der TiO_2 -Kristalle auch der Speichermechanismus. Deutlich wird dies im Phasendiagramm von WAGEMAKER et al. [8] auf Grundlage von Neutronenbeugungsanalysen. Ausgehend vom reinen Anatasgitter lagert sich Lithium zunächst in die Zwischengitterplätze des Gitters ein („Solid Solution“). Dies ist jedoch nur bis zu einem bestimmten Lithiumanteil möglich ($\text{Li}_{0,21}\text{TiO}_2$ bei 7 nm großen Partikeln und $\text{Li}_{0,03}\text{TiO}_2$ bei 120 nm großen Partikeln). Bei weiterer Interkalation wandelt sich die Struktur in eine Li-reiche orthorhombische Phase um. Bei Partikeln unterhalb von 50 nm liegt die Phasengrenze zwischen der Li-armen und der Li-reichen Phase aus thermodynamischen Gründen genau an den Korngrenzen, sodass sich jeweils das komplette Korn umwandelt. Bei größeren Partikeln wandert die Phasengrenze durch das Korn hindurch (vgl. Kapitel 2.1.1). Bei Partikeln im Bereich von 10 nm bildet sich bei weiterer Lithiuminterkalation erneut ein Zwei-Phasen-Gebiet aus. Dabei wandelt sich die Li-reiche Phase in die tetragonale Li_1TiO_2 -Phase um. Aufgrund der kinetischen Hemmung bei größeren Partikeln, passiert diese

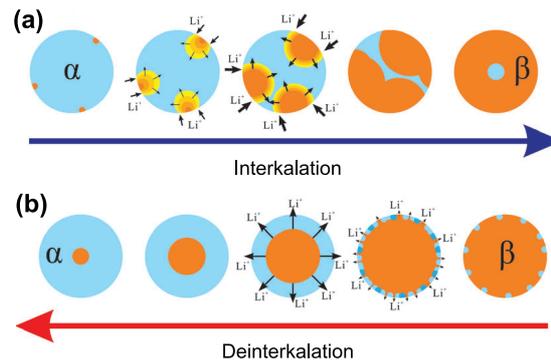


Abbildung 2.2: Asymmetrischer Core-Shell-Mechanismus bei Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO): (a) Interkalation und (b) Deinterkalation von Lithium.[50]

zweite Phasenumwandlung jedoch zu langsam, um für die Energiespeicherung praktisch nutzbar zu sein. Demnach verhindern die schlechte Leitfähigkeit und geringe Diffusionskoeffizienten bei nicht nanostrukturierten Materialien die Interkalation auf Li_1TiO_2 .

Der eben beschriebene Mechanismus ist jedoch nicht nur für Nanopartikel gültig, sondern konnte auch von Gentili et al. für Anatas-Nanoröhren mittels in-Situ Ramanspektroskopie bestätigt werden.[46] Sowohl das Auftreten von zwei Zwei-Phasen Umwandlungen als auch die Interkalation bis zu $\text{Li}_{0,98}\text{TiO}_2$ belegen die Vergleichbarkeit mit Nanopartikeln im Bereich von 7 nm. Dabei werden bei der Verwendung von Nanoröhren Grenzflächenwiderstände zwischen Partikeln vermieden, was zu einer besseren Reversibilität und Zyklisierbarkeit führt. Problematisch ist jedoch, dass es zur Agglomeration von Nanoröhren zu größeren Partikeln kommen kann, wodurch die Oberfläche verringert wird. Um dies zu verhindern, können die Nanoröhren mit Kohlenstoff beschichtet [47], oder Titandioxid-Partikel auf Kohlenstoffnanoröhren aufgebracht werden.[48]

Ein anderer wichtiger Vertreter titanoxidhaltiger Materialien ist Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO). Diese Spinellstruktur lagert Lithium bis zu $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ein. Auch hierbei erfolgt der Speichermechanismus über eine Zwei-Phasen-Umwandlung, wobei die Spinellstruktur ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) in eine Struktur vom Natriumchlorid-Typ ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) umgewandelt wird. Bei partikulären Elektrodenmaterial läuft diese Zwei-Phasen-Umwandlung idealerweise nach dem in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Core-Shell-Mechanismus ab.[49] Aufgrund der unterschiedlichen Lithium-Diffusionskoeffizienten und elektronischen Leitfähigkeiten der Li_4 - bzw. Li_7 -Phase wird jedoch auch ein nicht idealer Zwei-Phasen-Mechanismus diskutiert.[50]. Entscheidend ist dabei, dass die elektronische Leitfähigkeit von $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ deutlich größer als die Leitfähigkeit in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit 10^{-8} bis $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ist.[14, 51] Dem gegenüber steht der Diffusionskoeffizient von Lithium, der in $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ etwa eine Größenordnung kleiner als in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ist.[52] Diese Transporteigenschaften haben insbesondere Einfluss auf den Zwei-Phasen-Mechanismus während des Interkalationsvorgangs, sodass ein asymmetrischer Core-Shell-Mechanismus beobachtet wird (siehe Abbildung 2.2).[50]

2 Theorie

Mit Beginn der Interkalation bilden sich wenige Keime aus $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ am Rand des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Partikels (siehe Abbildung 2.2 (a)). Weitere Lithiumionen diffundieren bevorzugt innerhalb der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phase, während Elektronen besonders durch die $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phase transportiert wird. An der Zwei-Phasengrenze kommt es zur Reaktion zwischen Lithiumionen, Elektrodenmaterial und Elektronen und die Zwei-Phasen-Grenze wächst. Dadurch wachsen die wenigen Keime sphärisch weiter, ohne sich zu einer äußeren Schale zu vereinen, wodurch die Grenzfläche immer größer wird. Aufgrund der Grenzflächenerhöhung sinkt der scheinbare Lithium-Diffusionskoeffizient, der mittels Impedanz-Spektroskopie verfolgt werden kann und erreicht ein Minimum bei dem Ladezustand bei dem 1,5 Lithiumionen pro LTO-Einheit ($\text{Li}_{5,5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) interkaliert worden sind.[50] Bei weiterer Interkalation vereinen sich die gewachsenen Keime, sodass die Grenzfläche kleiner wird. Dies führt zu einer Erhöhung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten der Lithiumionen.[50] Wenn das Partikel vollständig umgewandelt worden ist, ist die Interkalation abgeschlossen. Zu Beginn der Deinterkalation bilden sich sehr viele kleine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Keime am äußeren Rand des $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Partikels, da die Lithiumionen nicht sehr schnell aus der Li_7 -Phase diffundieren, die Elektronen jedoch bevorzugt über diese Phase abgeleitet werden. Im Verlaufe der Deinterkalation vereinen sich die Keime zu einer äußeren Schale aus $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und die Grenzfläche wandert ins Innere des Partikels. Die Zwei-Phasen-Umwandlung der Deinterkalation erfolgt nun in einem idealen Core-Shell-Mechanismus (siehe Abbildung 2.2 (b)).[50]

Neben dem oben beschriebenen Mechanismus kann es während der Interkalation und der Deinterkalation auch zu Nebenreaktionen kommen. Aufgrund des im Vergleich zu Graphit höheren Interkalationspotentials von etwa 1,55 V vs. Li/Li^+ wird diskutiert, dass es zu keiner Zersetzung des Elektrolyten und damit nicht zu einer Ausbildung einer Solid-Electrolyte-Interface-Schicht kommt.[53–55] Dennoch gibt es ebenso für Anoden aus Lithiumtitanat (LTO) Hinweise auf die Ausbildung von dünnen SEI-Schichten.[56] Darüber hinaus wird die Bildung von Wasserstoff während der Deinterkalation diskutiert.[57] Ein unbestreitbarer Vorteil von LTO als Anodenmaterial ist jedoch die geringe Volumenänderung während der Phasenumwandlung, sodass hier von einem „Zero-Strain“-Material gesprochen wird.[58] Diese Eigenschaft macht das Material sehr attraktiv für die Anwendung in Batterien, allerdings ist die theoretische Kapazität von $175,1 \text{ mA h g}^{-1}$ und damit die Energiedichte deutlich geringer als bei Graphitanoden.

Ähnlich wie bei TiO_2 wird auch bei LTO versucht, die Oberfläche und die Erreichbarkeit durch Nanostrukturierung zu erhöhen. Dabei kommen insbesondere Nanoröhrchen aus LTO zum Einsatz, in denen das Elektrodenmaterial besser miteinander verbunden ist, sodass Kapazitäten im Bereich von 150 bis 160 mA h g^{-1} erreicht werden können.[59, 60] Ein Besonderheit stellen in diesem Zusammenhang hydrierte LTO-Nanoröhrchen dar, in denen ein Teil der Ti^{4+} -Stellen durch Hydrierung zu Ti^{3+} -Stellen reduziert wurden, wodurch die Leitfähigkeit des Materials gesteigert wird. Hier wurden Kapazitäten von 174 mA h g^{-1} bestimmt, die nahe an der theoretischen Kapazität liegen.[61] Zur Steigerung der Leistungsdichte wird für titanoxidhaltige Materialien die Nutzung pseudokapazitiver Effekte diskutiert, die die Diffusionslimitierung verringern und somit die Ladezeit erniedrigen könnten.[62]

2.2 Kapazitive Energiespeicherung

2.2.1 Theorie zu elektrochemischen Doppelschichten

Ähnlich wie bei einem Plattenkondensator beruht die Speicherung der elektrischen Energie in Superkondensatoren auf der Polarisierung von zwei Elektroden. Befinden sich diese Elektroden in einer Elektrolytlösung, so wandern unterschiedlich geladene Ionen zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode und bilden dort Schichten parallel zur Elektrodenoberfläche. Diese Schicht wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Die daraus resultierende Ladungstrennung sorgt für eine Speicherung von elektrischer Energie. Demzufolge gehören nicht nur die Elektroden sondern auch der Elektrolyt zur aktiven Spezies. Neben den Eigenschaften der Elektroden (z.B. Leitfähigkeit und aktive Oberfläche) spielen daher auch die Elektrolyteigenschaften, wie Konzentration, Viskosität, Ionengröße, usw. eine wichtige Rolle. Um den Aufbau und die Eigenschaften der Doppelschicht besser zu verstehen, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Modelle entwickelt, die hier kurz vorgestellt werden sollen.

Der Begriff Doppelschicht geht auf HERMANN VON HELMHOLTZ zurück, der 1853 postulierte, dass es an Systemen mit zwei unterschiedlich polarisierten Elektroden zur Ausbildung von Schichten an den Elektroden kommt, die der jeweiligen Polarisierung entgegengesetzt geladen sind.[63] Später veröffentlichte er das nach ihm benannte HELMHOLTZ-Modell, in dem er die Doppelschicht als starre Schicht aus Ionen beschreibt, die sich an einer Elektrode anlagern. Die Ionen, die als Punktladungen angenommen werden, sind umgeben von einer Hydrathülle, sodass der Abstand zwischen der Elektrodenoberfläche und der Ionenladung dem halben Durchmesser der Hydrathülle $a/2$ entspricht. Dabei ist das Potential im Innern der Elektroden nicht identisch mit dem Potential der Ionen in der Doppelschicht. Mit Hilfe der eindimensionalen POISSON-Gleichung lässt sich der Verlauf der Potentialänderung über die Raumladungsdichte $\rho(x)$ und die Permittivität $\epsilon_0\epsilon_r$ bestimmen.[64, 65]

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.4)$$

Unter der Annahme, dass aufgrund der Punktladung der Ionen zwischen der HELMHOLTZ-Schicht und der Elektrodenoberfläche ein ladungsfreier Raum vorliegt, ist die zweite Ableitung des Potentials φ über den Ort null. Demzufolge muss die erste Ableitung des Potentials φ eine Konstante ergeben, was bedeutet, dass das Potential linear über den Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Doppelschicht abfällt (siehe Abbildung 2.3 (a)), so wie es auch in einem Plattenkondensator der Fall wäre. Die Kapazität der HELMHOLTZ-Schicht C_{Helm} ist somit vergleichbar mit der Kapazität eines Plattenkondensator mit der Elektrodenfläche A und dem Abstand der Platten $d = a/2$. [64]

$$C_{\text{Helm}} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r A}{d} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r A}{a} \quad (2.5)$$

2 Theorie

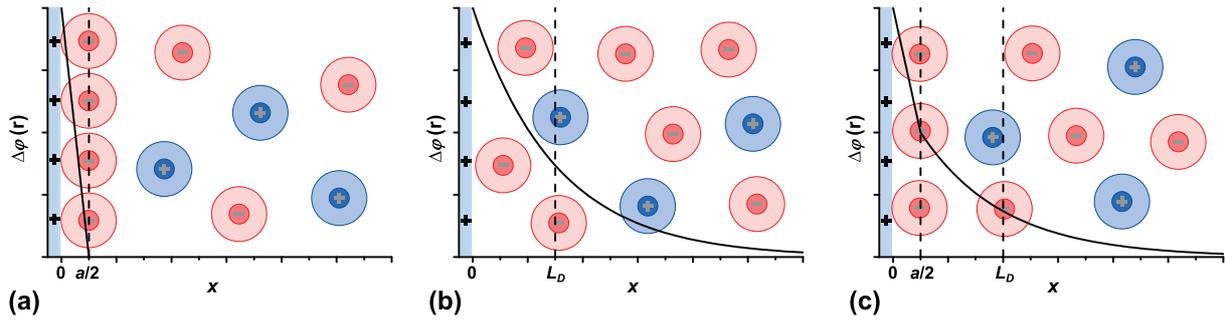


Abbildung 2.3: Potentialverlauf in der Doppelschicht (a) im HELMHOLTZ-Modell, (b) im GOUY-CHAPMAN-Modell und (c) STERN-Modell (adaptiert von [65]).

Die so berechnete Kapazität überschätzt jedoch in vielen Fällen die im Experiment gemessenen Kapazitäten, insbesondere bei geringen Elektrolytkonzentrationen. Insbesondere die Annahme einer starren Schicht ist aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle und der Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen bzw. Gegenionen nicht gerechtfertigt. Daher bilden sich bei geringen Elektrolytkonzentrationen an den Elektroden diffuse Bereiche, in denen die von der Elektrode angezogenen Ionensorte zwar vorherrscht, jedoch umgeben ist von Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen.

Auf diese Situation nimmt das Modell von LOUIS GEORGES GOUY und DAVID LEONARD CHAPMAN Bezug. Das sogenannte GOUY-CHAPMAN-Modell geht zwar auch von Ionen als Punktladungen aus, lässt aber auch die thermische Bewegung von Teilchen zu. Auch in diesem Fall gilt die eindimensionale POISSON-Gleichung (Gl. (2.4)), wobei sich x über einen weiteren Raum erstreckt als im HELMHOLTZ-Modell und $\rho(x)$ nicht null ist, sondern über eine BOLTZMANN-Verteilung beschrieben werden kann. Mit Hilfe dieser Verteilung kann ein Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte des Ions i im Volumen und der Ladungsdichte innerhalb der Doppelschicht ($\rho(x)$) hergestellt werden. Die Ladungsdichte des Ions i im Volumen wird dabei bestimmt durch dessen Konzentration im Volumen c_i und der Ladungszahl z_i (multipliziert mit der FARRADAY-Konstante F).[64]

$$\rho(x) = F \cdot c_+ \cdot z_+ \cdot \exp\left(-\frac{z_+ \cdot e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B T}\right) + F \cdot c_- \cdot z_- \cdot \exp\left(-\frac{z_- \cdot e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Der Zähler der Exponentialfunktionen ist die COULOMB-Energie, die das Ion der Sorte i mit der Ladung $z_i \cdot e$ (e ist die Elementarladung) aufgrund seines Abstandes zur Elektrode x hat. Die COULOMB-Energie ist bestimmt durch den Potentialunterschied $\Delta\varphi(x)$ zwischen dem Potential in der Lösung (φ_{Lsg}) und dem Potential $\varphi(x)$ im Abstand x ($\Delta\varphi(x) = \varphi(x) - \varphi_{Lsg}$). Während die COULOMB-Energie die Doppelschicht elektrostatisch aufrecht erhält, sorgt die thermische Energie der Teilchen (bestimmt durch die BOLTZMANN-Konstante k_B und der Temperatur T) für eine Verteilung der Ladungsdichte in das Elektrolytvolumen. Das Verhältnis von COULOMB-Energie und thermischer Energie der Ionen bestimmt dann, wie groß der Unterschied zwischen $\rho(x)$ und der Ladungsdichte des Ions i im Volumen ist. Für sehr große Abstände von der Elek-

trode ($x \rightarrow \infty$) geht die COULOMB-Energie gegen null, dadurch vereinfacht sich Gleichung (2.6) und die Ladungsdichten der negativ und positiv geladenen Ionen gleichen sich gegenseitig zu 0 aus:[64]

$$\rho(x \rightarrow \infty) = N_A \cdot c_+ \cdot z_+ \cdot e + N_A \cdot c_- \cdot z_- \cdot e = 0, \quad (2.7)$$

Direkt an den Elektroden muss $\rho(x)$ deutlich von der Ladungsdichte im Volumen abweichen. Dazu sollen die Vorgänge an nur einer Elektrode betrachtet werden. Wird hier ein positives Potential angelegt, so ist $\Delta\varphi(x) > 0$. Dadurch wird die Ladungsdichte der positiven Ionensorte deutlich kleiner als im Volumen, für die negative Ionensorte erhöht sich dagegen die Ladungsdichte ($z_- < 0$). Es kommt also zur Anreicherung der negativ geladenen Ionen und zur Abnahme der positiv geladenen Ionen an der Elektrode. Im Folgenden sollen Elektrolytlösungen betrachtet werden, in denen Salze aus einfach geladenen Ionen gelöst sind. Damit ist $c_+ = c_- = c$ und $z_+ = 1$ und $z_- = -1$. Gleichung (2.6) vereinfacht sich nun zu:[64]

$$\rho(x) = N_A \cdot c \cdot e \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B T}\right) - N_A \cdot c \cdot e \cdot \exp\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Für verdünnte Lösungen wird $e \cdot \Delta\varphi(x) \ll k_B T$, da die Ionen weniger stark miteinander wechselwirken und sich schneller bewegen. Damit wird der Exponent der Exponentialfunktion sehr klein, sodass die lineare Approximation ($\exp(\pm x) \approx 1 \pm x$). Dadurch vereinfacht sich Gleichung (2.8) weiter:[64]

$$\rho(x) = -\frac{2 \cdot N_A \cdot c \cdot e^2}{k_B T} \cdot \Delta\varphi(x) \quad (2.9)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die POISSONSche Differentialgleichung (Gleichung (2.4)) gelöst werden, sodass für $\Delta\varphi(x)$ ein exponentieller Verlauf (Gleichung (2.10)) erhalten wird (siehe Abbildung 2.3 (b)).⁵

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) \quad (2.10)$$

$$\text{mit } L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B T}{2 \cdot N_A \cdot c \cdot e^2}} \quad (2.11)$$

$$\text{und } \Delta\varphi_0 = \varphi_{x=0} - \varphi_{Lsg} \quad (2.12)$$

Zur Berechnung der Kapazität der diffusen Doppelschicht C_{GC} wird die allgemeine Definition der Kapazität verwendet. Die an der Elektrode gespeicherte positive Ladung Q_A^{Elek} pro Elektrodenfläche ist dabei genauso groß, wie das Integral der negativen Ladungsdichte $\rho(x)$ in der diffusen Doppelschicht.

$$C_{GC} = \frac{A}{\Delta\varphi_0} \cdot Q_A^{\text{Elek}} = -\frac{A}{\Delta\varphi_0} \int_0^\infty \rho(x) dx \quad (2.13)$$

⁵Die Formel für L_D gilt dabei nur für Salze mit einfach geladenen Ionen. Im allgemeinen Fall, muss die Konzentration c durch die Ionenstärke I ersetzt werden.[64]

2 Theorie

Nach Einsetzen von Gleichung (2.9) unter Nutzung der Definition von L_D (Gleichung (2.11)) folgt dann nach Integration:

$$C_{GC} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{L_D} \quad (2.14)$$

Die Kapazität der diffusen Doppelschicht lässt sich unter den oben getroffenen Annahmen und Vereinfachungen ebenfalls als Kapazität eines Plattenkondensators mit dem Plattenabstand L_D beschreiben. Für verdünnte Lösungen stimmen die auf diese Weise berechneten Kapazitäten gut mit den experimentellen Kapazitäten überein. Allerdings versagt das Modell bei hohen Konzentration, da hier die gemessenen Kapazitäten zu Werten für L_D führen würden, die kleiner als $a/2$ sind, die Doppelschicht also kleiner als der Radius der Ionen wäre.[64]

Ein Modell, das das HELMHOLTZ- und das GOUY-CHAPMAN-Modell kombiniert, ist das nach OTTO STERN benannte STERN-Modell. Nach diesem Modell besteht die Doppelschicht zum einen aus einer starren HELMHOLTZ-Schicht direkt an der Elektrodenoberfläche und zum anderen aus einem diffusen Bereich, der an die HELMHOLTZ-Schicht angrenzt (siehe Abbildung 2.3 (c)). Die aus dem Modell resultierende Kapazität C_{Stern} ist demzufolge eine Reihenschaltung von starrer und diffuser Doppelschichtkapazität. Für hohe Elektrolytkonzentrationen überwiegt die starre Doppelschicht, sodass L_D vernachlässigbar wird. Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen überwiegt dagegen die diffuse Doppelschicht, sodass die Dicke der HELMHOLTZ-Schicht nicht mehr ins Gewicht fällt.[64]

$$C_{\text{Stern}} = \left(\frac{1}{C_{\text{Helm}}} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{L_D + \frac{a}{2}} \quad (2.15)$$

Die nun erhaltene Gleichung der Kapazität des STERN-Modells suggeriert, dass die Kapazität unabhängig vom Potential der Elektroden ist, so wie es beim idealen Kondensator erwartet wird. Die oben gemachte Annahme $e \cdot \Delta\varphi(x) \ll k_B T$ ist jedoch nur für kleine Potentiale zutreffend.⁶ Dennoch lässt sich Gleichung (2.4) auch mit Gleichung (2.8) ohne die verwendete Vereinfachung lösen. Die auf diese Weise erhaltene Gleichung für die Kapazität der diffusen Doppelschicht ist nun eine Funktion des Potentials $\Delta\varphi_0$ der Elektrode gegenüber der Lösung und muss daher als differentielle Kapazität C_{GC}^{diff} betrachtet werden.[64]

$$C_{GC}^{\text{diff}} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{L_D} \cosh \left(\frac{e \cdot \Delta\varphi_0}{2k_B T} \right) \quad (2.16)$$

In Abbildung 2.4 (a) (schwarze Kurve) ist der Verlauf der Kapazität nach dem STERN-Modell unter Berücksichtigung von Gleichung (2.16) dargestellt. Dabei steigt die Kapazität, wenn der Betrag des Potentials steigt, da sich der diffuse Teil der Doppelschicht aufgrund der größer werdenden COULOMB-Energie immer weiter verdichtet. Ab einem gewissen Potential hat sich die diffuse Doppelschicht vollständig zu einer starren Schicht verdichtet, sodass die gesamte Kapazität nun durch die Kapazität der HELMHOLTZ-Schicht bestimmt wird. Gerade dieser kon-

⁶Bei Raumtemperatur ist $(e \cdot \Delta\varphi(x)) \geq k_B T$ für $\varphi \geq 25mV$.

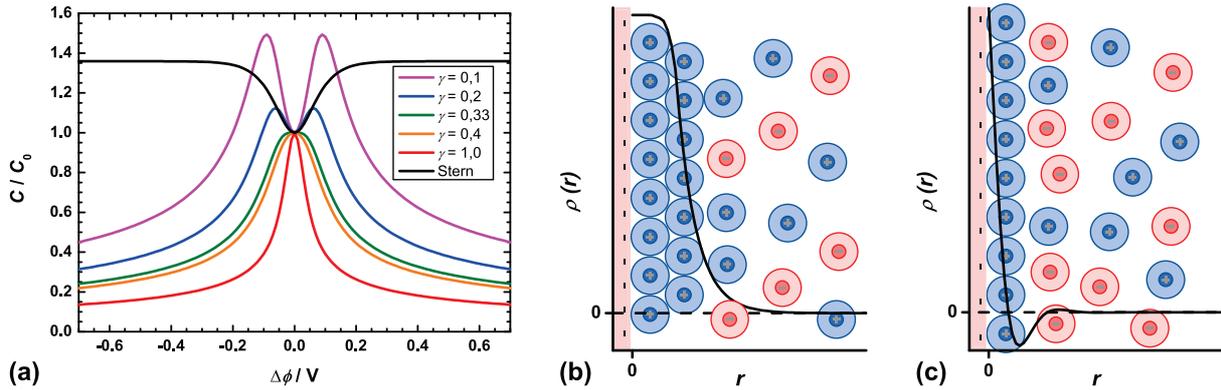


Abbildung 2.4: (a) Potentialabhängigkeit ($\Delta\varphi$) der differentiellen Kapazität normiert auf die Kapazität bei ($\Delta\varphi = 0$) (C/C_0) für das STERN-Modell (schwarze Kurve) und für das KORNYSHEV-Modell für verschiedene γ -Werte.[69] Ladungsverteilung $\rho(r)$ in Abhängigkeit vom Abstand zur Elektrode r (b) beim Crowding-Effekt und (c) beim Overscreening-Effekt. Abbildung (b) und (c) adaptiert von [70].

stante Verlauf bei hohen Potentials wird jedoch im Experiment nicht beobachtet. Sowohl bei wässrigen Lösungen von KPF_6 als auch bei ionischen Flüssigkeiten durchläuft die Kapazität mit steigendem Betrag des Potentials ein Maximum und fällt dann wieder ab.[66–68] Diesen Verlauf können jedoch weder das GOUY-CHAPMAN-Modell noch das STERN-Modell korrekt wiedergeben. Insbesondere beim STERN-Modell liegt das an den Annahmen, dass sich die starre Schicht nur als Monolage ausbildet. Vor allem bei hohen Potentials ist jedoch denkbar, dass sich an der Elektrode eine zweite Lage aus immobilen Ionen bildet und dadurch die effektive Dicke der Doppelschicht größer wird, sodass die Kapazität sinkt. Es ist also notwendig, das Doppelschichtmodell weiter zu verfeinern, um die Realität abbilden zu können.

Dieser Aufgabe hat sich u.a. KORNYSHEV in Hinblick auf ionische Flüssigkeiten gewidmet.[69] In seinem Modell führte er einen Parameter γ ein, der das Verhältnis von Konzentration der Ionen im Volumen zur maximalen lokalen Konzentration an der Elektrode (nach dem Aufladen der Doppelschicht) beschreibt. Für verdünnte Lösungen geht γ gegen null, während bei reinen ionischen Flüssigkeiten mit gleich großen Ionen γ gegen eins strebt. Darüber hinaus bezieht das Modell auch die Wechselwirkungen zwischen den Ionen mit ein, allerdings unter Nutzung der „mean-field“-Näherung. Das bedeutet, dass nicht die Wechselwirkungen der einzelnen Ionen mit ihrer jeweiligen Umgebung betrachtet wird, sondern die Wechselwirkungen getrennt betrachtet und gemittelt werden. In der Theorie von KORNYSHEV kommen deshalb drei Energierterme vor, die die Wechselwirkung zwischen positiv geladenen, zwischen negativ geladenen und zwischen unterschiedlich geladenen Ionen beschreiben. Der Verlauf der aus dem Modell erhaltenen differentiellen Kapazitäten (normiert auf die Kapazität beim Nullladungspotential $\Delta\varphi = 0$) ist in Abbildung 2.4 (a) dargestellt. Kleine Werte für γ zeigen den im Experiment beobachteten Verlauf, der auch als „camel-shape“-Verlauf bezeichnet wird. Für große γ -Werte zeigt sich jedoch beim Nullladungspotential ($\Delta\varphi = 0$) ein Maximum anstelle eines Minimums

(„bell-shape“-Verlauf). Interessanterweise ist der Übergang vom einen zum anderen Verlauf genau bei $\gamma = 1/3$ zu finden. Für $\gamma < 1/3$ ist der „camel-shape“-Verlauf zu erwarten, während für $\gamma > 1/3$ der „bell-shape“-Verlauf vorhergesagt wird. Die Tatsache, dass diese Grenze exakt bei $1/3$ liegt, wird von KORNYSHEV als eines der „Mysterien dieses Modells“ beschrieben.[69] Allerdings lässt sich der „bell-shape“-Verlauf für konzentrierte bzw. reine ionische Flüssigkeiten wie folgt veranschaulichen.[71] In verdünnten Elektrolyten liegen beim Nullladungspotential noch relativ viele Lösungsmittelmoleküle an der Elektrodenoberfläche vor. Beim Erhöhen des Potentials werden diese nach und nach ausgetauscht, bzw. verdrängt. In reinen ionischen Flüssigkeiten dagegen liegen beim Nullladungspotential genauso viele Kationen wie Anionen an der Oberfläche der Elektroden vor. Die Hälfte der möglichen Plätze für die der Polarität entgegengesetzten Ionen ist also schon besetzt. Durch Erhöhung des Potentials müssen diese Ionen aus dem Volumen zur Elektrode gelangen. Gleichzeitig werden der Polarität gleich geladene Ionen von der Elektrode abgestoßen. Dieser Austausch ist für die erste Schicht schon bei geringen Potentialen abgeschlossen, sodass weitere ankommende Ionen die Schichten in größerem Abstand besetzen müssen (siehe Abbildung 2.4 (b)). Damit erhöht sich die Dicke der Doppelschicht immer weiter, während sich die gespeicherte Ladung kaum erhöht. Dies führt insgesamt zu einem schnellen Absinken der Kapazität.

Das eben beschriebene Phänomen wird auch als „crowding“ bezeichnet. Darüber hinaus sei an dieser Stelle noch der Effekt des „overscreening“ erwähnt. Bei diesem Effekt wird die Polarität der Elektroden durch die Anlagerung von zu vielen Ionen überkompensiert. Zum Ausgleich dieses Ladungsüberschusses, lagern sich nun Gegenionen an (siehe Abbildung 2.4 (c)). Auf diese Weise bilden sich abwechselnd Schichten der beiden Ionensorten, sodass sich die Ladung in Abhängigkeit zum Abstand zur Elektrode periodisch der Ladungsneutralität annähert.[70] Abgesehen von diesen Effekten wird auch der Einfluss von sterischen Effekte durch die Struktur der Elektrolytmoleküle schon seit einiger Zeit untersucht.[72, 73] Erst vor kurzem wurde auch die Schwingung der Ionen der starren Doppelschicht mit einbezogen.[74] Dabei werden auch Wechselwirkungen berücksichtigt, die nur auf kurzen Entfernungen wirken und deshalb bei den vorherigen Theorien vernachlässigt wurden. Nach Meinung von ZHAN et al. ist dabei die Schwingung der Ionen in der starren Schicht besonders wichtig, da diese ihre potentielle Energie in unmittelbarer Nähe der Elektrode in kinetische Energie umwandeln und hin und her schwingen.[74] Da die Moleküle bei höheren Potentialen stärker schwingen und dadurch die Schichtdicke größer wird, könnte dies mit zu dem „camel-shape“-Verlauf beitragen. Darüber hinaus sei es mit dieser Theorie möglich, die Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtbildung zu beschreiben.[74]

2.2.2 Kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien

Als leichtes, günstiges Element, das auf der Erde in fast unbegrenztem Maße vorkommt, bietet sich Kohlenstoff als Material für Energiespeichermaterialien an. Elementarer Kohlenstoff kommt in der Natur in zwei Allotropen vor, doch nur das elektrisch leitfähige Graphit kann im Gegensatz zum elektronischen Isolator Diamant als Elektroden eingesetzt werden. Graphit bildet eine

Schichtstruktur, wobei jede Schicht aus hexagonal angeordneten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht. Über das π -System innerhalb einer Schicht sind die Elektronen delokalisiert, was auch die Leitfähigkeit des Graphits erklärt.

Im Falle von Superkondensatoren, bei denen große Oberflächen angestrebt werden, gilt dies umso mehr, da die Morphologie der Kohlenstoffmaterialien auf unterschiedliche Weise strukturiert werden kann. Zu den ersten Materialien, die auch heute noch untersucht werden, gehört die Aktivkohle, welche sehr große Oberflächen im Bereich von 1000 bis $3500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen kann.[75] Aktivkohle wird durch thermale oder chemische Aktivierung von organischen Produkten hergestellt, sodass die Eigenschaften der Aktivkohle auch vom eingesetzten Ausgangsmaterial abhängen. Bei der thermalen Aktivierung wird das Ausgangsmaterial auf Temperaturen im Bereich von 700 bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und über einen Gasstrom in Kontakt mit Wasserdampf, CO_2 , Luft oder Mischungen aus den drei genannten Gasen gebracht.[76] Dabei wird das Kohlenstoffmaterial kontrolliert verbrannt, sodass sich die innere Oberfläche und Porosität stark erhöhen. Die entstehenden Pyrolyseprodukte sorgen für die hohe Porosität in der Aktivkohle und werden über den Gasstrom abtransportiert. Bei der chemischen Aktivierung wird die Vergrößerung der Oberfläche durch Reaktion des Kohlenstoffmaterials mit Säuren (z.B. Phosphorsäure), Basen (z.B. Kaliumhydroxid, KOH) oder dem ätzend wirkenden Zinkchlorid bei Temperaturen im Bereich von 400 bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Dabei wird Kohlenstoff hydrolysiert, sodass Poren und große Oberflächen entstehen. Nach der Aktivierung müssen die Aktivierungsmittel mit Wasser ausgewaschen werden.[76]

Besonders hohe Porositäten und große Oberflächen entstehen bei der Aktivierung mit KOH. Hierbei findet neben der Oxidation von Kohlenstoff und der Gasbildung auch die Reduktion zu elementarem Kalium statt. Dieses kann zwischen die Graphitschichten des aktivierten Materials interkalieren und den Abstand der einzelnen Schichten zusätzlich vergrößern. Beim Auswaschen des Materials, wird auch Kalium aus dem Material entfernt, ohne dass sich der Schichtenabstand ändert. Auf diese Weise werden deutlich größere Oberflächen (über $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) erzielt.[77]

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Aktivkohle werden die unterschiedlichsten Materialien getestet, wobei das Augenmerk in heutiger Zeit auf die Verwertung von Abfällen gerichtet ist. Ein Großteil der untersuchten Materialien sind Abfälle aus der Landwirtschaft (z.B. Hanfstängel [78], Kokosnussschalen [79], Maiskolben [80], Reishülsen [81] oder Tabakwurzeln [82]), aber auch Papierabfall [83], alte Platinen [84] und sogar Coca Cola[®]-Reste [85] wurden aktiviert und als Elektrodenmaterial verwendet. Die für diese Materialien erhaltenen Kapazitäten liegen im Bereich von 150 bis 350 F g^{-1} .

Auch wenn Aktivkohle aufgrund seiner komplexen Struktur große Oberflächen und damit hohe Kapazitäten aufweist, so erschwert die Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial eine gezielte Optimierung der Struktur. Insbesondere die Verteilung der Porengrößen, die eine wichtige Rolle für die Aufklärung von Einflüssen auf die Ladungsspeicherung spielt, ist bei Aktivkohlematerialien sehr inhomogen. Daher ist es wichtig, Strukturen mit definierter Porenverteilung zu erzeugen. Eines der Materialien, die das ermöglichen, sind aus Carbiden (SiC , TiC) hergestellte

2 Theorie

Kohlenstoffe (sogenannte „carbide-derived carbons“, CDCs), wobei die Struktur des Kohlenstoffmaterials von der Struktur des Metallcarbids bestimmt wird. Dabei wird das Metallcarbide (MeC) bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 1200 °C durch Chlorolyse zu elementarem Kohlenstoff und gasförmigem Metalltetrachlorid (MeCl₄) umgesetzt, letzteres wird über den Chlorgasstrom abtransportiert (siehe Gleichung (2.17)). Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die genaue Einstellbarkeit der Porengröße zwischen 0,8 bis 2,1 nm über die Reaktionstemperatur (Δ in Gleichung (2.17)).[86]



Neben der Verwendung von CDCs als Materialien für Superkondensatoren [87, 88] konnte mit Hilfe von CDCs auch der Zusammenhang zwischen Poren- und Ionengröße im Elektrolyt aufgeklärt werden. LARGEOT et al. [89] und CHMIOLA et al. [90] haben in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die Kapazität dann ein Maximum erreicht, wenn die Porengröße etwa der Größe der unsolvatisierten Ionen entspricht. Während des Transport der Ionen in die Pore wird folglich die Solvathülle abgestreift, um die Polarität der Elektrode besser ausgleichen zu können.

Ein weiterer wichtiger Schritt für die Grundlagenforschung war die Isolierung des Grundbausteins von Graphit. NOVOSELOV et al. gelang dies 2004 durch mechanische Exfoliation von hochgeordneten Graphiten. Durch Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen Graphen-Schichten konnten die Autoren zeigen, dass Graphen beinahe metallische Leitfähigkeit aufweist.[91] Zudem ist auch die theoretische Oberfläche von Graphen mit 2630 m² g⁻¹ sehr hoch.[92] Seit der Entdeckung durch NOVOSELOV haben sich eine Vielzahl an Herstellungsmethoden für Graphen entwickelt.[93] Darunter sind neben der Exfoliation von Graphit auch das epitaktische Wachstum auf Metalloberflächen zu finden. Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) können ebenso für Superkondensatoren eingesetzt werden, wobei Kapazitäten im Bereich von 180 F g⁻¹ erreicht werden.[94]

Eine Kombination aus der Bildung von Graphen-Schichten und der Erzeugung von komplexen Strukturen stellt das Verspinnen und Carbonisieren von Polymerfasern dar. Ein wichtiger Vertreter ist hierbei Polyacrylnitril (PAN), aus dem beispielsweise über das Elektrosplein-Verfahren Vliese hergestellt werden können. Die auf diese Weise erreichte Vernetzung der einzelnen Fasern sorgt für eine hohe Stabilität des Materials. Um die einzelnen PAN-Stränge in Graphen umzuwandeln, muss das Vlies zunächst bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C unter Luft stabilisiert werden [96] (1. Stufe in Abbildung 2.5). Dabei wird das Polyacrylnitril teilweise oxidiert, sodass die Ringbildung unter Wasserabspaltung erfolgen kann. Die weitere Carbonisierung erfolgt dann in zwei Schritten unter Inertgasatmosphäre. Bei mittleren Temperaturen (400 bis 600 °C) lagern sich die Stränge unter Wasserabspaltung zu einer Leiterstruktur zusammen (2. Stufe in Abbildung 2.5), die anschließend bei höheren Temperaturen (600 bis 1300 °C) Graphen-Schichten ausbilden (3. Stufe in Abbildung 2.5).[95]

Durch die ständige Gasbildung während der Stabilisierung und Carbonisierung bilden sich an der Faser Oberfläche viele Mikro- oder Mesoporen, die die Oberfläche des Materials deutlich

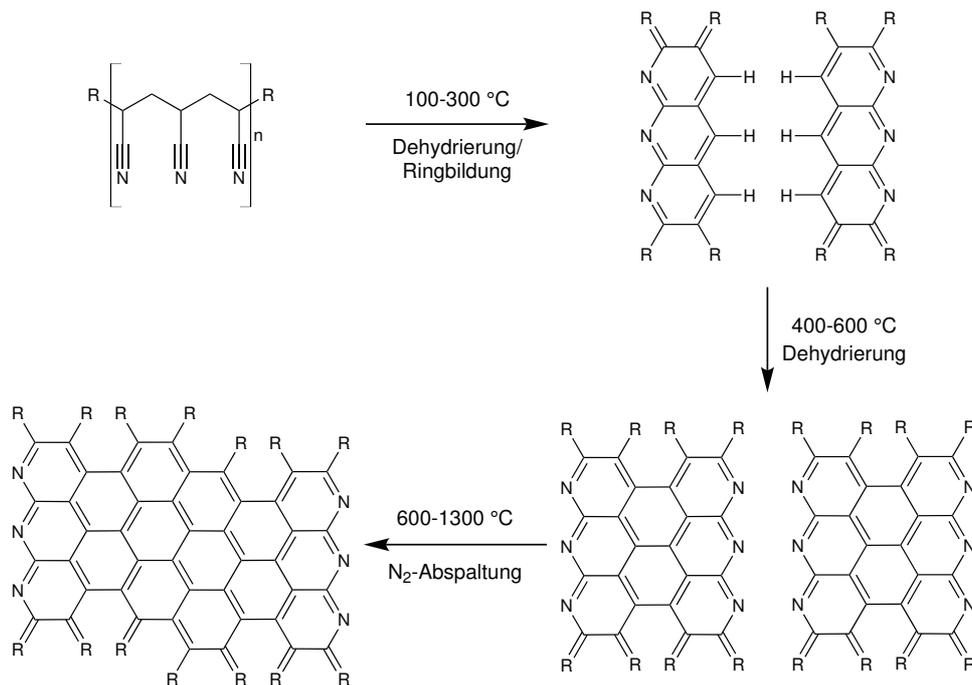


Abbildung 2.5: Überblick über den mehrstufigen Carbonisierungsprozess von Polyacrylnitril-Fasern (adaptiert von [95]).

erhöhen. Von Vorteil ist dabei, dass zwischen den Fasern viel Platz für den Elektrolyten ist und die Poren an der Faseroberfläche für den Elektrolyten somit gut erreichbar sind. Aufgrund dieser sogenannten hierarchischen Struktur sind die Diffusionswege in die Mikro- oder Mesoporen sehr kurz, was zu höheren Kapazitäten und einer schnelleren Ladungsspeicherung führt.

Im Zuge der Erzeugung von hierarchischen Strukturen werden die erhaltenen Elektroden jedoch immer komplexer in ihrer Morphologie. Dies hat Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit des Materials. Entscheidend ist hier, dass die Leitfähigkeit der Elektrode größer sein muss als die Leitfähigkeit des Elektrolyten, damit die Elektrodenleitfähigkeit nicht limitierend wirkt. Ein typischer Elektrolyt, der auch bei den späteren Kapazitätsmessungen im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendet wurde, ist 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfon)imid ([EMIM][TFSI]). Dieser weist eine Leitfähigkeit von etwa $8 \text{ bis } 9 \text{ mS cm}^{-1}$ auf.[97–99]

2.2.3 Methoden zur Messung der elektronischen Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrodenmaterialien existieren verschiedene Methoden, die in der Literatur genutzt werden. Dabei weichen die gemessenen Leitfähigkeiten sehr stark voneinander ab, was zum einen auf die unterschiedliche Elektrodenstruktur, zum anderen aber auch auf die gewählte Messmethode zurückzuführen ist.[100–102] Die Messmethoden unterscheiden sich dabei in der Anordnung der Elektroden, sodass unterschiedliche Transportrichtungen innerhalb des Materials vermessen werden. Beim Standardaufbau zur Bestimmung

2 Theorie

der Leitfähigkeit eines Materials sind jeweils eine Elektrode oben und unten am Material angebracht. Die Leitfähigkeit σ_{eff} ist definiert über Gleichung (2.18), wobei die Leitfähigkeit vom Elektrodenabstand L_{elec} , dem gemessenen Widerstand R und der Kontaktfläche A_{elec} zwischen der Elektrode und der Probe abhängt.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{L_{\text{elec}}}{R \cdot A_{\text{elec}}} \quad (2.18)$$

Die auf diese Weise bestimmte effektive Leitfähigkeit σ_{eff} entspricht jedoch nur bei homogenen Materialien der intrinsischen Leitfähigkeit σ_0 des Materials. Bei inhomogenen Strukturen, wie bei Vliesen, lässt sich die effektive Leitfähigkeit σ_{eff} als Produkt von σ_0 und einem Korrekturfaktor G beschreiben (Gleichung (2.19)).

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 \cdot G \quad (2.19)$$

Der G -Faktor fasst die Einflüsse der Morphologie zusammen und beinhaltet Einflüsse vom Volumenanteil ϵ der leitenden Phase, der Tortuosität τ und dem Verengungsfaktor β . Der Volumenanteil ϵ der leitenden Phase ist definiert als das Verhältnis aus dem Volumen V_{transp} der leitenden Phase und dem Gesamtvolumen V_{ges} der Probe (Gleichung (2.20)).

$$\epsilon = \frac{V_{\text{transp}}}{V_{\text{ges}}} \quad (2.20)$$

Die Tortuosität τ berücksichtigt die Verlängerung des Transportweges aufgrund der Struktur und ist definiert als Verhältnis von effektiver Länge L_{eff} des Transportweges und dem kürzesten Abstand L_{elec} zwischen den Elektroden (Gleichung (2.21)).

$$\tau = \frac{L_{\text{eff}}}{L_{\text{elec}}} \quad (2.21)$$

Darüber hinaus können innerhalb der Transportwege auch Verengungen auftreten, an denen der Stromfluss behindert und der Widerstand innerhalb des Materials erhöht wird. Bei gesponnenen Materialien treten diese Verengungen an den Kontaktpunkten zwischen zwei Fasern auf. Über den Verengungsfaktor β wird dieser Verengungseffekt berücksichtigt. Der G -Faktor wird über ein empirisches Potenzgesetz (Gleichung (2.22)) mit diesen Parametern verknüpft, wobei u , v und w die Exponenten von ϵ , β und τ sind.[103, 104]

$$G = \frac{\epsilon^u \beta^v}{\tau^w} \quad (2.22)$$

2.3 Pseudokapazitive Energiespeicherung

Wie die beiden vorherigen Kapitel vermuten lassen, unterscheidet sich der Speichermechanismus in Interkalationsmaterialien sehr klar von der Doppelschichtbildung in Superkondensatormaterialien. Besonders anschaulich ist dies mithilfe der Cyclovoltammetrie (CV), bei der die Spannung linear sowohl in die positive als auch in die negative Richtung geändert und die resultierende Stromdichte an der Elektrode gemessen wird. Aufgrund des Unterschieds der chemischen Potentiale von Lithium in der Kathode bzw. Anode (siehe Kapitel 2.1.1, Seite 4) erfolgen Interkalation und Deinterkalation in bestimmten Potentialbereichen, sodass jeweils ein Peak gemessen wird (siehe Abbildung 2.6 (a)). Bei der Ausbildung einer Doppelschicht zeigt sich im Idealfall ein Plateau der Stromdichte j_{Plat} (siehe Abbildung 2.6 (b)), dessen Höhe von der Änderung des Potentials über die Zeit (Scanrate $\nu = dU/dt$) abhängt. Dabei ist die differentielle Kapazität C^{diff} des Superkondensators das Verhältnis aus Stromdichte des Plateaus und Scanrate.

$$C^{\text{diff}} = \frac{j_{\text{Plat}}}{\nu} \quad (2.23)$$

Diese scharfe Trennung stößt allerdings an ihre Grenzen, wenn FARADAYSche Reaktionen an der Oberfläche stattfinden. Eine theoretische Beschreibung hierzu lieferten CONWAY et al. bereits 1962, wobei erstmals der Begriff „Pseudokapazität“ eingeführt wurde.[106] Neben der einfachen Abscheidung von Ionen aus dem Elektrolyten zeigen auch Übergangsmetalloxide wie RuO_2 , Fe_3O_4 oder MnO_2 pseudokapazitives Verhalten.[107–109] Dabei werden die Ionen aus dem Elektrolyten (z.B. H^+ , Na^+ oder K^+) nicht nur adsorbiert, sondern oberflächennah als Metalloxidverbindungen gespeichert. Entscheidend ist hier, dass das Metallatom unterschiedliche Oxidationsstufen aufweisen kann. Rutheniumoxid beispielsweise kann Oxidationsstufen von (+II) bis (+IV) annehmen und dabei H^+ aus dem Elektrolyten (z.B. H_2SO_4) speichern (siehe Gleichung (2.24)).[105] Manganoxid ist sogar in der Lage, H^+ und Alkaliionen (K^+ , Na^+) gleichzeitig aufzunehmen.[107]

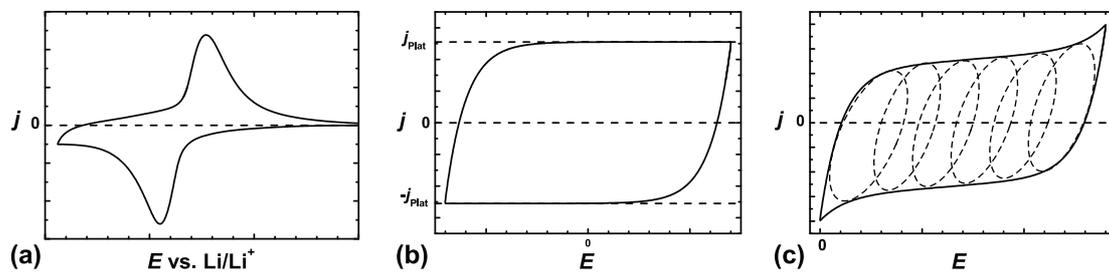
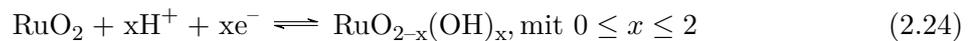


Abbildung 2.6: Vergleich der Cyclovoltammogramme (a) der Interkalation von Lithium, (b) eines Superkondensators und (c) eines Superkondensators mit pseudokapazitivem Speichermechanismus. (Abbildung (a) beruht auf eigenen Messungen an LTO. Abbildungen (b) und (c) adaptiert von [105]).

2 Theorie

Im Cyclovoltammogramm überlagern sich die Peaks der einzelnen Oxidationsstufen, sodass näherungsweise ein Plateau der Stromdichte entsteht, wie es für Superkondensatoren erwartet wird (siehe Abbildung 2.6 (c)). Im Vergleich zu reinen Doppelschichtkapazitäten sind die Pseudokapazitäten insgesamt 10 bis 100 mal höher, da die Ladung bei pseudokapazitiven Prozessen über einen engeren Potentialbereich gespeichert wird.

Bei den ersten Interkalationsmaterialien (TiS_2 und MoS_2) wird ebenfalls diskutiert, ob hier pseudokapazitives Verhalten vorliegt, da die Speicherung von Ladungsträgern zwischen den Schichten vergleichbar ist mit der zweidimensionalen Speicherung an einer Oberfläche.[110] Daher gibt es eine Reihe von Publikationen, die pseudokapazitive Anteile bei der Interkalation von Lithium untersuchen.[109, 111, 112] Entscheidend ist jedoch, dass die Stromdichte $j(E)$, die mittels Cyclovoltammetrie bestimmt wird, nicht nur vom Potential E , sondern auch von der Scanrate ν abhängt. Dabei gilt für ein Potential E das folgende Potenzgesetz (Gleichung (2.25)), wobei a und b Anpassungsparameter darstellen.[113]

$$j(E) = a\nu^b \quad (2.25)$$

$$\log(j(E)) = \log(a) + b \log(\nu) \quad (2.26)$$

Aus der Auftragung von $\log(j(E))$ gegen $\log(\nu)$ kann b aus der Steigung der Geraden erhalten werden. Bei FARADAYSchen Prozesse hat b einen Wert von 0,5, während b bei (pseudo-)kapazitiven Prozessen den Wert 1 haben sollte. Somit ist b ein Maß für den Anteil von pseudokapazitiven Effekten im Cyclovoltammogramm. Um den Anteil der Pseudokapazitäten bestimmen zu können, wird angenommen, dass $j(E)$ eine Überlagerung von pseudokapazitiven (ν^1 -Abhängigkeit) und FARADAYSchen Strömen ($\nu^{0,5}$ -Abhängigkeit) ist. Diese sind deshalb trennbar, da FARADAYSche Ströme von Prozessen stammen, die im Volumen der Elektrode stattfinden und damit diffusionslimitiert sind, während (pseudo-)kapazitive Ströme von schnellen Prozessen an der Oberfläche stammen.⁷ Die Parameter k_C und k_F geben dabei den Anteil des pseudokapazitiven bzw. FARADAYSchen Stroms wieder.

$$j(E) = k_C\nu + k_F\nu^{0,5} \quad (2.27)$$

$$\frac{j(E)}{\nu^{0,5}} = k_C\nu^{0,5} + k_F \quad (2.28)$$

Die linearisierte Form (Gleichung (2.28)) kann nun verwendet werden, um die Anteile k_C und k_F zu bestimmen. Dazu wird $j(E)/\nu^{0,5}$ gegen $\nu^{0,5}$ aufgetragen und k_C aus dem Anstieg und k_F aus dem Achsenabschnitt abgelesen. Auf diese Weise sollte es möglich sein, die pseudokapazitiven Ströme $j_C = k_C\nu$ und FARADAYSchen Ströme $j_F = k_F\nu^{0,5}$ im Cyclovoltammogramm zu bestimmen (siehe Abbildung 2.7 (a)). Durch Integration der jeweiligen Stromdichten über den

⁷Die Unterscheidung von kapazitiven und pseudokapazitiven Prozessen ist dagegen nur durch die Größenordnung der resultierenden Kapazität möglich.

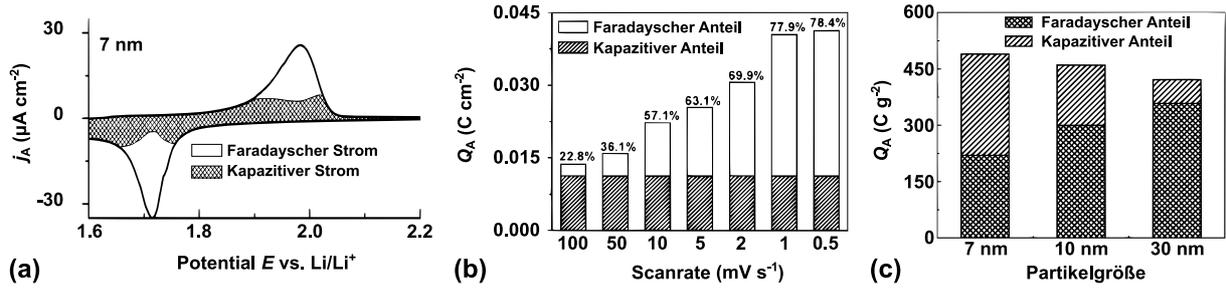


Abbildung 2.7: (a) Darstellung der kapazitiven und FARADAYSchen Ströme im Cyclovoltammogramm (adaptiert von [45]). (b) Einfluss der Scanrate auf die FARADAYSchen und kapazitiven Anteile der Gesamtkapazität (adaptiert von [109]). (c) Einfluss der Partikelgröße auf die FARADAYSchen und kapazitiven Anteile der Gesamtkapazität (adaptiert von [45]).

Potentialbereich (von E_{\min} bis E_{\max}) lässt sich dann die jeweilige gespeicherte Ladungsmenge Q_A ermitteln.

$$Q_A = \frac{1}{\nu} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} (j(E)) dE \quad (2.29)$$

Die Variation der Scanrate hat vor allem Einfluss auf die durch die FARADAYSche Reaktion gespeicherte Ladungsmenge, während die pseudokapazitiv gespeicherte Ladungsmenge nahezu unverändert bleibt (siehe Abbildung 2.7 (b)).[109] Dies lässt sich mit den Limitierungen der beiden Speicherprozesse erklären. Die pseudokapazitive Speicherung erfolgt an der Oberfläche und ist dadurch deutlich schneller als die Interkalation, welche von der Diffusion der Lithiumionen in das Material limitiert wird. Die Erhöhung der Scanrate führt deshalb dazu, dass die Ionen nicht genügend Zeit haben, um in das Material zu diffundieren, während die pseudokapazitiv gespeicherten Ionen sich nach wie vor ungehindert in oberflächennahen Schichten einlagern können.⁸ Einen Spezialfall stellt dabei die Interkalation in das Bronze Allotrop von TiO_2 dar. In dieser monoklinen, metastabilen Modifikation des Titandioxids, weist die Gitterstruktur viele zugängliche Diffusionskanäle auf, sodass die Diffusion der Ionen nicht mehr limitierend wirkt und die Stromdichten linear von der Scanrate abhängen.[111] Eine andere Möglichkeit, die Diffusionslimitierung zu beeinflussen, ist die Änderung der Partikelgröße.[45] Je kleiner die Partikelgröße, umso größer ist der Anteil des oberflächennahen Materials. WANG et al. postulieren deshalb unter Nutzung der oben genannten Auswertung, dass der Anteil der pseudokapazitiven Ladungsmenge in TiO_2 (Anatas) bei Verkleinerung der Partikel von 30 nm auf 7 nm eine Steigerung von 15% auf 55% erreicht (siehe Abbildung 2.7 (a)).[45] Dies würde zu kürzeren Lade- und Entladezeiten führen.

⁸Mathematisch lässt sich dieser Effekt dadurch erklären, dass das Integral der Stromdichten durch ν^1 geteilt wird, wodurch im Fall der pseudokapazitiven Ströme jeweils k_C integriert wird, welches unabhängig von der Scanrate ν ist.

3 Kumulativer Teil

Die folgende Beschreibung der Ergebnisse und Diskussionen basiert auf den im Rahmen dieser Doktorarbeit veröffentlichten, bzw. eingereichten Publikationen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die Abbildungen übersetzt und teilweise nachbearbeitet. Im Falle der ersten Publikation liegen die Urheberrechte bei Elsevier. Detailliertere Informationen und die Beschreibung der Methoden finden sich in folgenden Publikationen:

M. Opitz, J. Yue, J. Wallauer, B. Smarsly, B. Roling; “Mechanisms of Charge Storage in Nanoparticulate TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anodes: New Insights from Scan rate-dependent Cyclic Voltammetry”; *Electrochim. Acta* 168 (2015), S. 125-132.

M. Opitz, D. Go, P. Lott, S. Müller, J. Stollenwerk, A. J.C. Kuehne, B. Roling; “On the interplay of morphology and electronic conductivity of carbon fiber mats for supercapacitor applications”; *J. Appl. Phys.* submitted.

D. Go, M. Opitz, P. Lott, K. Rahimi, J. Stollenwerk, H. Thomas, M. Möller, B. Roling, A. J.C. Kuehne; “Electrochemical characterization of laser-carbonized polyacrylonitrile nanofiber fleeces with high double-layer capacitance”; *J. Power Sources* submitted.

3.1 Ladungsspeichermechanismus in nanopartikulären TiO_2 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anoden: Neue Erkenntnisse durch scanratenabhängige Cyclovoltammetrie

M. Opitz, J. Yue, J. Wallauer, B. Smarsly, B. Roling

“Mechanisms of Charge Storage in Nanoparticulate TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anodes: New Insights from Scan rate-dependent Cyclic Voltammetry”

Electrochim. Acta 168 (2015) 125-132.

Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, wird für titanoxidhaltige Anodenmaterialien diskutiert, inwiefern Pseudokapazitäten auftreten. Dabei wurde sowohl TiO_2 (Anatas) als auch $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) als potentielle Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien mittels Cyclovoltammetrie untersucht [45, 62], wobei die in Kapitel 2.3 (Seite 24) beschriebene Analyse der Scanraten-Abhängigkeiten zur Bestimmung der FARADAYSchen und kapazitiven Ströme genutzt wurde. In Anlehnung an die Literatur wurden im Rahmen dieser Publikation nanopartikuläre Elektroden aus TiO_2 bzw. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untersucht. Die in Abbildung 3.1 gezeigten Cyclovoltammogramme weisen die für Interkalationsmaterialien typischen Anoden- bzw. Kathodenpeaks auf, wobei das Halbstufenpotential wie erwartet bei 1,8 V vs. Li/Li^+ für TiO_2 bzw. 1,55 V vs. Li/Li^+ für LTO liegt. Auffällig ist, dass der Abstand der Peakpotentiale mit steigender Scanrate zunimmt. Dies deutet auf kinetische Limitierungen während der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium hin. Für TiO_2 nimmt außerdem die Peakbreite mit steigender Scanrate zu.

Durch Integration des anodischen bzw. kathodischen Peaks kann die im Verlaufe des Cyclovoltammogramms geflossene Ladung nach Gleichung (2.29) bestimmt werden. Anhand der Scanratenabhängigkeit lassen sich die unterschiedlichen Limitierungen bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium beobachten. Die Auftragung der geflossenen Ladung gegen $\nu^{-0,5}$ ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Bei langsamen Scanraten (großen $\nu^{-0,5}$ -Werten) erreicht die geflos-

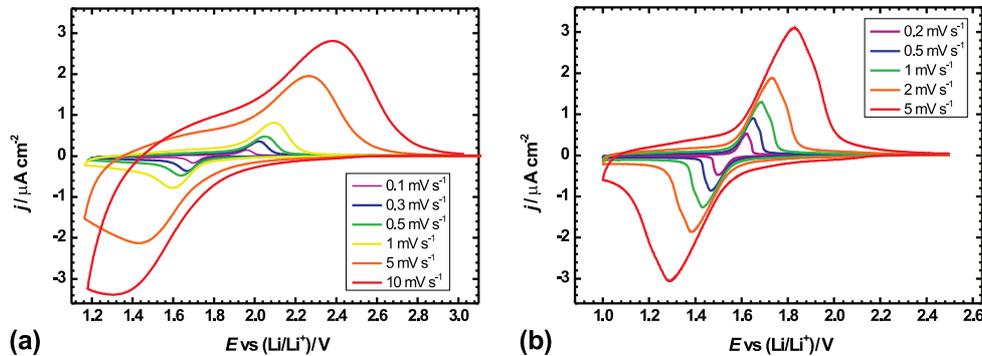


Abbildung 3.1: Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Scanraten (a) von TiO_2 und (b) von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

3 Kumulativer Teil

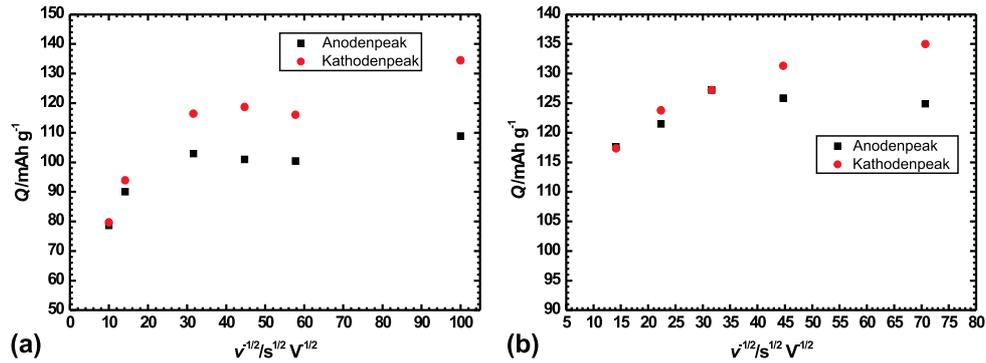


Abbildung 3.2: Auftragung der geflossenen Ladung Q in Abhängigkeit von der Scanrate (a) für TiO_2 und (b) für $Li_4Ti_5O_{12}$.

sene Ladung einen Maximalwert ($168 mA h g^{-1}$ für TiO_2 bzw. $175 mA h g^{-1}$ für LTO) und ist unabhängig von der Scanrate. Da die Scanrate so niedrig ist, reicht die Zeit, innerhalb der der Peak gemessen wird, aus, damit Lithiumionen innerhalb des Elektrodenmaterials diffundieren können. Somit ist das gesamte erreichbare Elektrodenmaterial an der Interkalation bzw. Deinterkalation beteiligt. Mit steigender Scanrate verkürzt sich die Diffusionszeit für die Lithiumionen und immer weniger Material kann erreicht werden. Dadurch sinkt der Ladungsfluss deutlich ab. Dass hier eine Diffusionslimitierung vorliegt, zeigt sich auch daran, dass die geflossene Ladung Q proportional zu $\nu^{-0,5}$ ist¹, sich also ein linearer Verlauf für $\nu^{-0,5} < 30 s^{0,5} V^{-0,5}$ (TiO_2) bzw. $\nu^{-0,5} < 40 s^{0,5} V^{-0,5}$ (LTO) ergibt.

Ähnlich wie in der Literatur [45, 62] wurden auch für die hier untersuchten Elektroden die FARADAYSchen und kapazitiven Anteile im Cyclovoltammogramm untersucht. Dies ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Unter der Annahme, dass sich die gemessenen Stromdichten aus einem FARADAYSchen Anteil und dem gezeigten kapazitiven Anteil (rote Kurve) zusammensetzt, gibt es Bereiche, in denen die kapazitive Stromdichte höher als die gemessene Stromdichte ist (Abbildung 3.3 (a) für $E > 2,2 V$ vs. Li/Li^+), was zu negativen FARADAYSchen Strömen führen würde. Bei LTO (siehe Abbildung 3.3 (b)) ist die kapazitive Stromdichte nicht nur größer als die gemessene Stromdichte für $E > 1,8 V$ vs. Li/Li^+ sondern sogar negativ für Potentiale im Bereich von 1,5 bis 1,65 V vs. Li/Li^+ .

Da sowohl negative FARADAYSche als auch negative kapazitive Stromdichten physikalisch nicht sinnvoll sind, kann es sich hierbei nur um Artefakte der Auswertung handeln. Wie mit Hilfe von Finite-Element-Simulation an idealen diffusionslimitierten Systemen gezeigt werden konnte, werden diese Artefakte durch die Vergrößerung des Peakabstandes hervorgerufen. Entscheidend ist dabei, dass die Verschiebung der Peaks in Abhängigkeit von der Scanrate durch einen langsamen Elektronentransfer innerhalb des Elektrodenmaterials hervorgerufen wird. Für Reaktionen mit schnellem Elektronentransfer (siehe Abbildung 3.4 (a)) tritt keine Peakverschiebung auf und die ermittelten kapazitiven Stromdichten sind vernachlässigbar klein, wie es für rein diffusions-

¹Wenn $j(E) = a(E) \cdot \nu^{0,5}$ (Gleichung (2.25)) und $Q_A = \frac{1}{\nu} \int (j(E)) dE$ (Gleichung (2.29)), dann ist $Q_A = \nu^{-0,5} \int (a(E)) dE$.

3.1 Ladungsspeichermechanismus in nanopartikulären TiO_2 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anoden

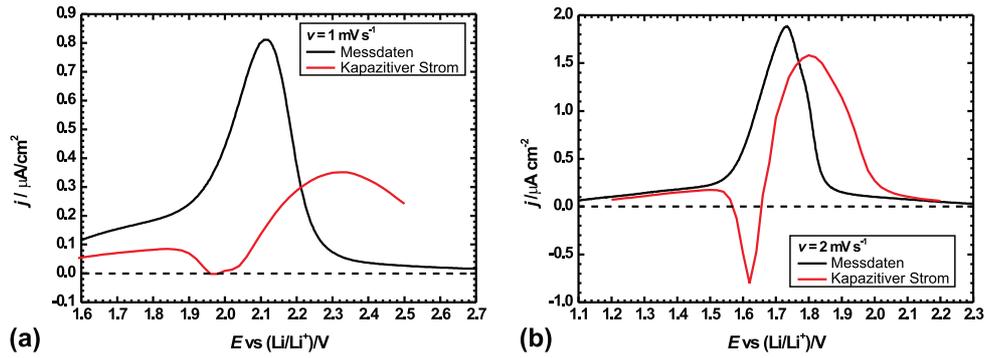


Abbildung 3.3: Auftragung des anodischen Peaks im Vergleich zum kapazitiven Strom (a) für TiO_2 und (b) für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

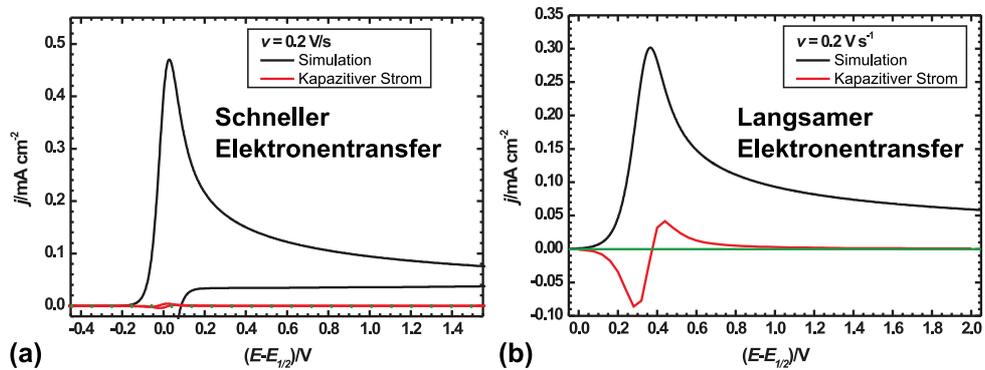


Abbildung 3.4: Auftragung des simulierten anodischen Peaks im Vergleich zum kapazitiven Strom (a) für schnellen und (b) für langsamen Elektronentransfer.

limitierte Prozesse zu erwarten ist. Für Reaktionen mit langsamem Elektronentransfer, wie er bei den schlecht leitfähigen Materialien TiO_2 und LTO zu erwarten ist, zeigt sich dagegen eine Verschiebung der Peaks. Dadurch werden sowohl positive als auch negative kapazitive Stromdichten erhalten (siehe Abbildung 3.4 (b)). Offenbar liefert die Analyse zur Bestimmung der Anteile der Stromdichten Artefakte, die als Pseudokapazitäten fehlinterpretiert werden können.

Diskussion des Eigenanteils

Die in dieser Publikation untersuchten Materialien (TiO_2 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) wurden von Herrn JUNPEI YUE aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. BERND SMARSLY (Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen) hergestellt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, N_2 -Sorptionsmessungen und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die elektrochemischen Charakterisierungen wurden von mir in Absprache mit Herrn Prof. Dr. BERNHARD ROLING konzipiert, geplant und die Messwerte wissenschaftlich ausgewertet. Die Finite-Element-Simulationen wurden von Herrn JENS WALLAUER konzipiert und durchgeführt. Außerdem stellt mir Herr WALLAUER von ihm gemessene Daten der Untersuchung von Ferrocen in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([BMP][TFSI]) als Referenz-

3 Kumulativer Teil

daten zur Verfügung. Die Daten aus den Simulationen und dem Referenzsystem wurden von mir wissenschaftlich ausgewertet. Das Manuskript wurde größtenteils von mir geschrieben, wobei Teile von Herrn YUE und Herrn Prof. Dr. SMARSLY stammen. Die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Electrochimica Acta* habe ich geführt. Herr Prof. Dr. ROLING diskutierte die wissenschaftlichen Ergebnisse intensiv mit mir und führte Korrekturarbeiten am Manuskript durch. Das Projekt wurde ebenfalls von Herrn Prof. Dr. ROLING betreut.

3.2 Über den Einfluss der Morphologie auf die elektronische Leitfähigkeit von kohlenstoffbasierten Materialien für Superkondensatoranwendungen

M. Opitz, D. Go, P. Lott, S. Müller, J. Stollenwerk, A. J.C. Kuehne, B. Roling

“On the interplay of morphology and electronic conductivity of carbon fiber mats for supercapacitor applications” *Journal of Applied Physics* submitted

Um den Einfluss der Morphologie eines Materials auf dessen Leitfähigkeit (vgl. Kapitel 2.2.3, Seite 21) besser zu verstehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein geometrisches Modell entwickelt, das mit der Vliesmorphologie der untersuchten Elektroden vergleichbar ist. Mit Hilfe dieses Modells konnten Finite-Element-Simulationen durchgeführt und so die in der Literatur genutzten Methoden zur Leitfähigkeitsmessung untersucht werden. Die Erkenntnisse aus den Simulationen konnten dann mit den experimentellen Leitfähigkeitsmessungen verglichen werden.

Modell der Elektrodenmorphologie

Das Modell, das die Vliesmorphologie abbilden soll, besteht aus verschiedenen Lagen aus parallelen Zylindern mit definiertem Abstand (Abbildung 3.5 (a)). Während die Zylinder in der ersten Lage in Richtung der y -Achse zeigen, sind die Zylinder der zweiten Lage entlang der x -Achse ausgerichtet. Die nächste Lage ist wie die erste Schicht orientiert, allerdings sind die Zylinder um die Hälfte des definierten Abstands der Zylinder versetzt. Entsprechend ist die vierte Lage wie die zweite Lage ausgerichtet, aber um den halben Abstand der Zylinder versetzt. Die Abstände der Zylinder wurden entsprechend der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildung 3.5 (c)) festgelegt. Auf diese Weise haben das Modell und das reale Vlies etwa den gleichen Volumenanteil der leitenden Phase ϵ und eine ähnliche Tortuosität τ . Verengungen

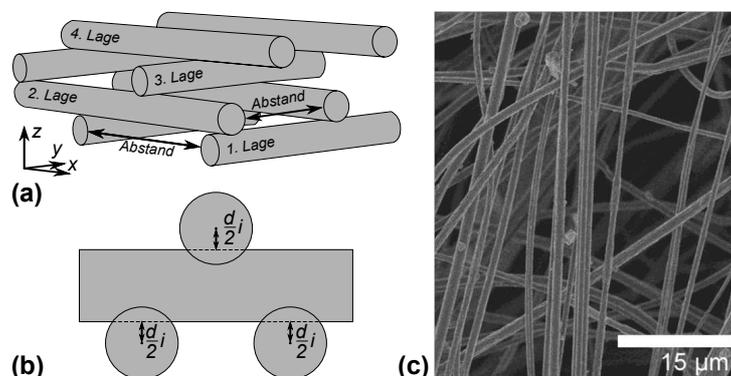


Abbildung 3.5: (a) Darstellung des Morphologiemodells (b) Darstellung der Überlappung von zwei Zylindern und (c) SEM-Aufnahme des untersuchten Vliesmaterials.

3 Kumulativer Teil

während der Leitung durch das Material treten am Kreuzungspunkt von zwei Zylindern auf. Mit Hilfe eines Parameters i (siehe Abbildung 3.5 (b)) kann die Überlappung der sich kreuzenden Zylinder variiert werden, sodass der Verengungsfaktor β variiert werden kann.

Auf Grundlage dieses Modells wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit untersucht, die sich in der Richtung, in der der Strom durch das Material fließt, unterscheiden. Die drei verwendeten Messmethoden sollen im Folgenden vorgestellt und die Ergebnisse aus diesen Methoden zusammengefasst werden.

„Bar-type“-Methode

Bei der ersten Methode, der „bar-type“-Methode, wird die Leitfähigkeit in Richtung der Fasern gemessen. Dazu werden auf der Oberseite des zu untersuchenden Vlieses mehrere Elektroden aufgebracht (siehe Abbildung 3.6). Je nachdem, welche Elektrodenpaare kontaktiert werden, kann der Abstand der Elektroden L_{elec} variiert werden. Die Fläche, auf die der gemessene Widerstand normiert wird (vgl. Gleichung (2.18)) ist hier nicht die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Probe (A_{elec}), sondern die in Abbildung 3.6 als A_{cond} bezeichnete Fläche, die sich aus der Breite und der Dicke der Probe ergibt.

Die Simulation dieser Methode unter Verwendung des geometrischen Modells ergab einen G -Faktor von 0,072. Dieser ist etwa so groß wie das Volumenverhältnis ϵ , sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Tortuosität τ und der Verengungsfaktor β Werte nahe an 1 annehmen (siehe Gleichung (3.1)).

$$G = \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0} = \epsilon \quad (3.1)$$

Dieses Ergebnis ist auch sinnvoll, da durch Variation von L_{elec} die elektronische Leitung entlang der Fasern gemessen wird, die innerhalb einer Faser ungehindert stattfinden kann. Allein die Tatsache, dass zwischen den Fasern isolierendes Volumen existiert, verringert die Leitfähigkeit. Aufgrund dieser Erkenntnis lässt sich die intrinsische Leitfähigkeit σ_0 des Materials aus der experimentell ermittelten Leitfähigkeit σ_{eff} bestimmen. Die intrinsische Leitfähigkeit ist hier die Leitfähigkeit einer Faser, die mit einem Wert von $109,0 \text{ S cm}^{-1}$ 20 mal höher als der aus der Literatur bekannte Wert ist.[114]

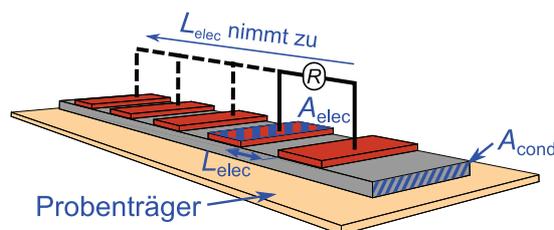


Abbildung 3.6: Darstellung des Aufbaus der „bar-type“-Methode.

„Parallel-plate“-Methode

Die zweite Methode („parallel-plate“-Methode) orientiert sich an der in Kapitel 2.2.3 (Seite 21) beschriebenen Standardmethode. Um die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Probe (A_{elec}) bei einer Probe variieren zu können, kommen hier mehrere Elektroden unterschiedlicher Größe zum Einsatz (siehe Abbildung 3.7 (a)). Eine große Elektrode auf der Unterseite der Probe dient als Gegenelektrode. Auf diese Weise wird die Leitung senkrecht zur Faserrichtung gemessen, die durch die Verengungen an den Kontaktpunkten zwischen den Fasern und aufgrund der längeren Transportwege behindert wird.

Der G -Faktor ist bei dieser Methode von β linear abhängig (siehe Abbildung 3.7 (b)), wobei dieser lineare Zusammenhang über Gleichung (3.2) beschrieben werden kann.

$$G \approx \frac{\epsilon \cdot \beta}{\tau^2} \quad (3.2)$$

Dabei ist überraschend, dass ϵ und β linear zum G -Faktor beitragen, τ jedoch quadratisch eingeht. Dass dieser Exponent sinnvoll ist, wird anhand der Definition von ϵ deutlich. Nach Gleichung (2.20) ist ϵ als Verhältnis des Volumens der leitenden Phase zum Gesamtvolumen definiert. Das Gesamtvolumen ergibt sich als Produkt aus der Kontaktfläche A_{elec} zwischen Elektrode und Probe und der Dicke der Probe, die hier dem Elektrodenabstand L_{elec} entspricht. Das Volumen der leitenden Phase kann über das Volumen eines Zylinders mit der Querschnittsfläche A_{cyl} und der Länge L_{eff} des Leitungsweges berechnet werden, wobei innerhalb der Probe n Leitungspfade existieren. Aus Gleichung (2.20) ergibt sich somit, dass ϵ vom Anteil der Querschnittsfläche der Leitungspfade an der Elektrodenfläche ($n \cdot A_{\text{cyl}}/A_{\text{elec}}$) und der Tortuosität τ abhängt (Gleichung (3.3)).

$$\epsilon = \frac{n \cdot A_{\text{cyl}} \cdot L_{\text{eff}}}{A_{\text{elec}} \cdot L_{\text{elec}}} = \frac{n \cdot A_{\text{cyl}}}{A_{\text{elec}}} \cdot \tau \quad (3.3)$$

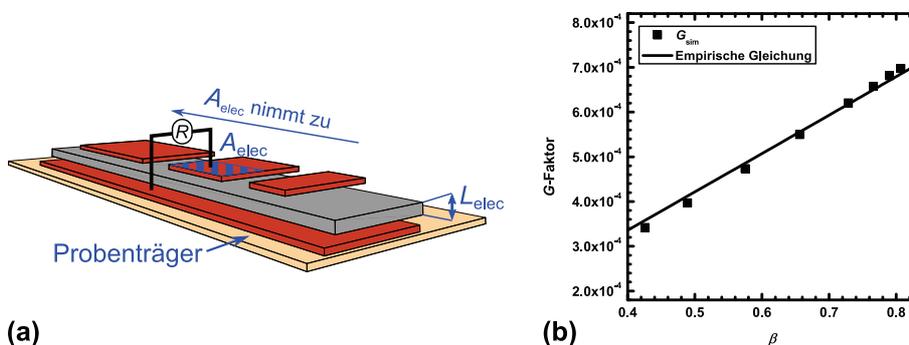


Abbildung 3.7: (a) Darstellung des Aufbaus der „parallel-plate“-Methode. (b) Auftragung der simulierten G -Faktoren in Abhängigkeit des Verengungsfaktors β . Die durchgezogene Linie steht für Werte, die aus Gleichung (3.2) erhalten wurden.

3 Kumulativer Teil

Durch Einsetzen von Gleichung (3.3) in Gleichung (3.2) zeigt sich, dass τ nun ebenfalls linear zum G -Faktor beiträgt.

$$G \approx \frac{n \cdot A_{\text{cyl}} \cdot \beta}{A_{\text{elec}} \cdot \tau} \quad (3.4)$$

Die Leitfähigkeit senkrecht zur Faserrichtung ist entscheidend für die Anwendung als Elektrodenmaterial, da dieses an einer Seite über einen Stromabnehmer kontaktiert wird und das Elektrodenmaterial dann die Leitung vom Stromabnehmer zum Elektrolyten übernehmen muss. Experimentell wurde eine effektive Leitfähigkeit von 20 mS cm^{-1} gemessen. Damit ist die Elektrode ähnlich leitfähig wie gängige Elektrolyte und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Kapazität dieses Materials durch die geringe Leitfähigkeit der Elektrode limitiert wird. Die niedrige Leitfähigkeit spiegelt sich auch in dem geringen G -Faktor von $1,8 \cdot 10^{-4}$ wider. Über Gleichung (3.2) bzw. (3.4) ergibt sich aus dem G -Faktor ein β von 0,15. Neben der Tortuosität ist folglich vor allem der geringe Kontakt zwischen den Fasern Ursache für die schlechte Leitfähigkeit des Materials.

Van-der-Pauw-Methode

Die VAN-DER-PAUW-Methode wurde von LEO J. VAN DER PAUW 1958 entwickelt [115] und wird vor allem für die Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten genutzt. Voraussetzung sind schmale Elektroden, die am Rand der Probe positioniert sind und homogene Proben ohne Löcher. Für diese Methode werden vier Elektroden genutzt (A, B, C und D in Abbildung 3.8), wobei zwischen zwei Kontakten (A und B) ein Strom I_{AB} erzeugt wird und das Potential U_{CD} zwischen den beiden anderen Kontakten (C und D) gemessen wird. Aus dem angelegten Strom und der gemessenen Spannung kann der Widerstand $R_{AB,CD}$ berechnet werden (siehe Gleichung (3.5)). Ein zweiter Widerstand $R_{AC,BD}$ resultiert aus dem Anlegen eines Stromes zwischen A und C (I_{AC}) und dem Messen des Potentials zwischen B und D (U_{BD}).

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}}; R_{AC,BD} = \frac{U_{BD}}{I_{AC}} \quad (3.5)$$

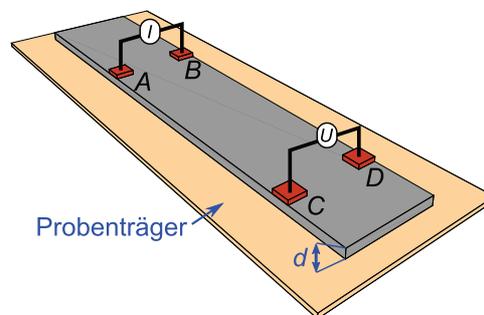


Abbildung 3.8: Darstellung des Aufbaus zur Bestimmung der Leitfähigkeit nach der VAN-DER-PAUW-Methode.

3.2 Einfluss der Morphologie auf die elektronische Leitfähigkeit

Über die VAN-DER-PAUW-Gleichung (Gleichung (3.6)) besteht ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Widerständen, der Dicke des Materials d und dem spezifischen Widerstand ρ . Der spezifische Widerstand ρ , der als Reziprokwert der Leitfähigkeit definiert ist, kann nun über das NEWTON-RAPHSON-Näherungsverfahren bestimmt werden.

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_{AB,CD}}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_{AC,BD}}{\rho}\right) = 1 \quad (3.6)$$

Anhand von Gleichung (3.6) wird deutlich, dass die Abstände der Elektroden keinen Einfluss auf die ermittelte Leitfähigkeit haben, da sie sich gegenseitig aufheben. Dies führt jedoch dazu, dass der Einfluss der geometrischen Parameter auf den G -Faktor bei dieser Methode nicht mehr klar ersichtlich ist. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass zwischen sich kreuzenden Zylindern kein nennenswerter Potentialabfall auftritt, sodass der Einfluss des Verengungsfaktors vernachlässigt werden kann. Darüber hinaus bleibt jedoch unklar, welche Aussagekraft eine über die VAN-DER-PAUW-Methode ermittelte Leitfähigkeit hat, da diese keine Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit senkrecht zur Faserrichtung oder die intrinsische Leitfähigkeit zulässt. Die anderen beiden Methoden sind hier deutlich aussagekräftiger, da vor allem die Kombination aus „bar-type“- und „parallel-plate“-Methode die Bestimmung der intrinsischen Leitfähigkeit und der effektiven Leitfähigkeit in der für die Anwendung interessanten Transportrichtung ermöglicht.

Diskussion des Eigenanteils

In Absprache mit Herrn Prof. Dr. ROLING wurden das Morphologiemodell und die „bar-type“- und „parallel-plate“-Methode von mir entwickelt und konzipiert und die VAN-DER-PAUW Methode adaptiert. Das experimentell untersuchte Vlies wurde von Herrn DENNIS GO vom Arbeitskreis von Dr. ALEXANDER KÜHNE (DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien, Aachen) versponnen und von Herrn PHILIPP LOTT aus der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. JOCHEN STOLLENWERK (Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT), Aachen) carbonisiert. Das rasterelektronenmikroskopische Bild des Vlieses wurde ebenfalls von Herrn GO aufgenommen. Die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte im Rahmen eines Vertiefungspraktikums von Frau SANDRA MÜLLER unter meiner Anleitung. Dabei war Frau MÜLLER auch an der Optimierung der Messzelle beteiligt und hat die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen unter meiner Anleitung wissenschaftlich ausgewertet. Für die Leitfähigkeitsmessung wurde eine Kontaktpresse von mir in Absprache mit Herrn DANIEL BIEKER von der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie der PHILIPPS-Universität Marburg konzipiert und von Frau KATJA BENDER von der feinmechanischen Werkstatt und von Herrn NORBERT FROMMKNECHT von der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie gebaut. Die Simulationen wurden von mir konzipiert, durchgeführt und wissenschaftlich ausgewertet. Das Manuskript habe ich erstellt, wobei mich Herr Prof. Dr. ROLING als Diskussionspartner und Korrekteur unterstützt hat. Herrn Prof. Dr. ROLING oblag auch die Leitung des Projektes. Die Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Journal of Applied Physics* habe ich übernommen.

3.3 Electrochemische Untersuchung von laser-carbonisierten Nanofaservliesen aus Polyacrylnitril mit hohen Doppelschichtkapazitäten

D. Go, M. Opitz, P. Lott, K. Rahimi, J. Stollenwerk, H. Thomas,
M. Möller, B. Roling, A. J.C. Kuehne

“Electrochemical characterization of laser-carbonized polyacrylonitrile nanofiber fleeces with high double-layer capacitance”

Journal of Power Sources submitted

Neben der in Kapitel 2.2.2 (Seite 20) beschriebenen thermischen Methode lassen sich Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren auch mit Hilfe eines Infrarot-Laser herstellen.[116] Dabei wird der Fokus des Lasers in einem Raster über die Probe gefahren. Auf diese Weise findet die Carbonisierung lokal im Bereich des Fokus statt und die Probe kann innerhalb von Sekunden vollständig carbonisiert werden, ohne dass große Temperaturgradienten innerhalb der Probe auftreten. Die Oberfläche des so entstandenen Materials ist deutlich höher als bei thermisch carbonisierten Materialien, da die gasförmigen Reaktionsprodukte sehr schnell entweichen.[116]

In dieser Arbeit sollten thermisch bzw. mit Hilfe eines Lasers carbonisierte Materialien hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Hierfür sind jedoch auch morphologische Eigenschaften des Materials für die Interpretation unerlässlich. Eine wichtige Methode ist die Bestimmung der Oberfläche über Stickstoff-Sorptionsmessungen und deren Auswertung nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET-Methode). Hier zeigt sich, dass die Oberfläche des laser-carbonisierten Materials mit $494,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich größer als das thermisch behandelte Material mit $11,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist (siehe Tabelle 3.1). Obwohl für Materialien mit deutlich größerer Oberfläche auch höhere Kapazitäten C_m bezogen auf die Elektrodenmasse erwartet werden können, sind die massenbezogenen Kapazitäten beider Materialien ähnlich groß (im Bereich von etwa 1 F g^{-1}). Demzufolge sind die flächenbezogenen Kapazitäten des laser-carbonisierten Materials mit $0,18 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ extrem klein.

Behandlung	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$C_m/\text{F g}^{-1}$	$C_A/\mu\text{F cm}^{-2}$
thermisch	11,6	1,2	10,2
Laser	494,2	0,9	0,2
thermisch + KOH	179,6	14,9	10,7
Laser + KOH	154,4	25,7	23,6

Tabelle 3.1: Vergleich der thermisch und laser-carbonisierten Materialien ohne und mit Aktivierung mit KOH bezüglich BET-Oberfläche (A_{BET}), massenbezogener Kapazität (C_m) und flächenbezogener Kapazität (C_A).

3.3 Electrochemische Untersuchung von laser-carbonisierten Nanofaservliesen

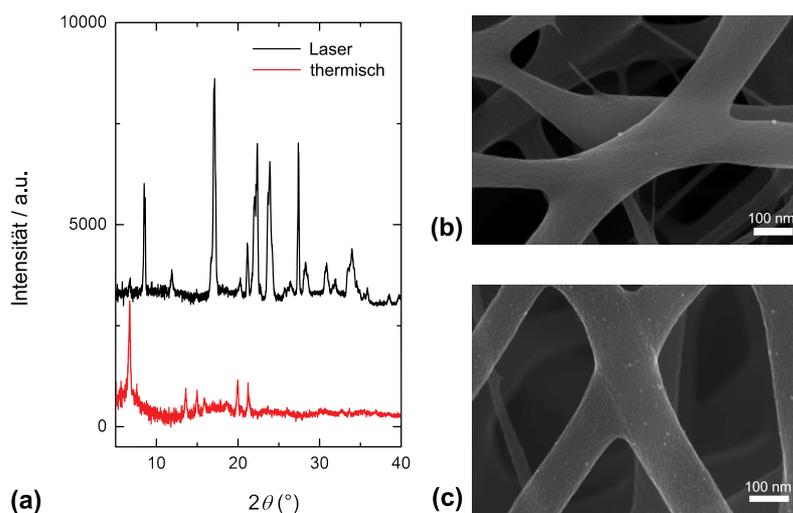


Abbildung 3.9: Röntgen-Diffraktogramme der Materialien ohne Aktivierung mit KOH (rote Linie: thermisch carbonisiert, schwarze Linie: laser-carbonisiert) und SEM-Aufnahmen (b) des thermisch und (c) laser-carbonisierten Materials.

Unterschiede zwischen beiden Materialien zeigen sich auch bei den in Abbildung 3.9 (a) dargestellten Diffraktogrammen der Weitwinkel-Röntgenstreuungsmessungen (WAXS-Messungen). Für die laser-carbonisierten Materialien zeigen sich Reflexpeaks, die auf kristalline Strukturen hindeuten. Deutlich weniger kristallin zeigt sich dagegen das thermisch behandelte Material. Die höhere Kristallinität des laser-carbonisierten Materials könnte geringere Leitfähigkeiten zur Folge haben, die für die geringen Kapazitäten dieses Materials verantwortlich sind. Um dies zu überprüfen, wurden Leitfähigkeitsmessungen nach der „Bar-type“-Methode durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2, Seite 32). Dabei wiesen beide Materialien ähnliche elektronische Leitfähigkeiten im Bereich von etwa 10 S cm^{-1} auf. Demzufolge handelt es sich bei den kristallinen Bereichen in beiden Materialien vermutlich um isolierte Bereiche, die von einer amorphen Matrix umgeben sind. Die ähnlichen Leitfähigkeitswerte stammen dann von der amorphen Matrix, die bei beiden Materialien ähnlich aufgebaut zu sein scheint. Insgesamt kann aufgrund der starken Überlappung der Fasern (siehe Abbildung 3.9 (b) und (c)) davon ausgegangen werden, dass die Leitfähigkeit senkrecht zur Faserrichtung ausreichend hoch ist (vgl. Kapitel 3.2, Seite 32), sodass die Polarisierung der Elektrode schneller erfolgt als der Transport des Elektrolyten zur Elektrode. Demzufolge ist die elektronische Leitfähigkeit der Elektrode nicht limitierend und nicht für die geringen Kapazitäten verantwortlich.

Inwiefern die Erreichbarkeit der Elektrodenoberfläche limitierend für die speicherbare Ladungsmenge an der Elektrode ist, lässt sich anhand der auf die BET-Oberfläche normierte Kapazität C_A überprüfen (siehe Tabelle 3.1). Dabei liegt die flächennormierte Kapazität C_A des thermisch carbonisierten Materials mit etwa $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ in einen für die Doppelschichtbildung an Kohlenstoffen erwartbaren Bereich.[5] Somit kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte BET-Oberfläche als aktive Oberfläche wirkt. Beim laser-behandelten Material deutet die

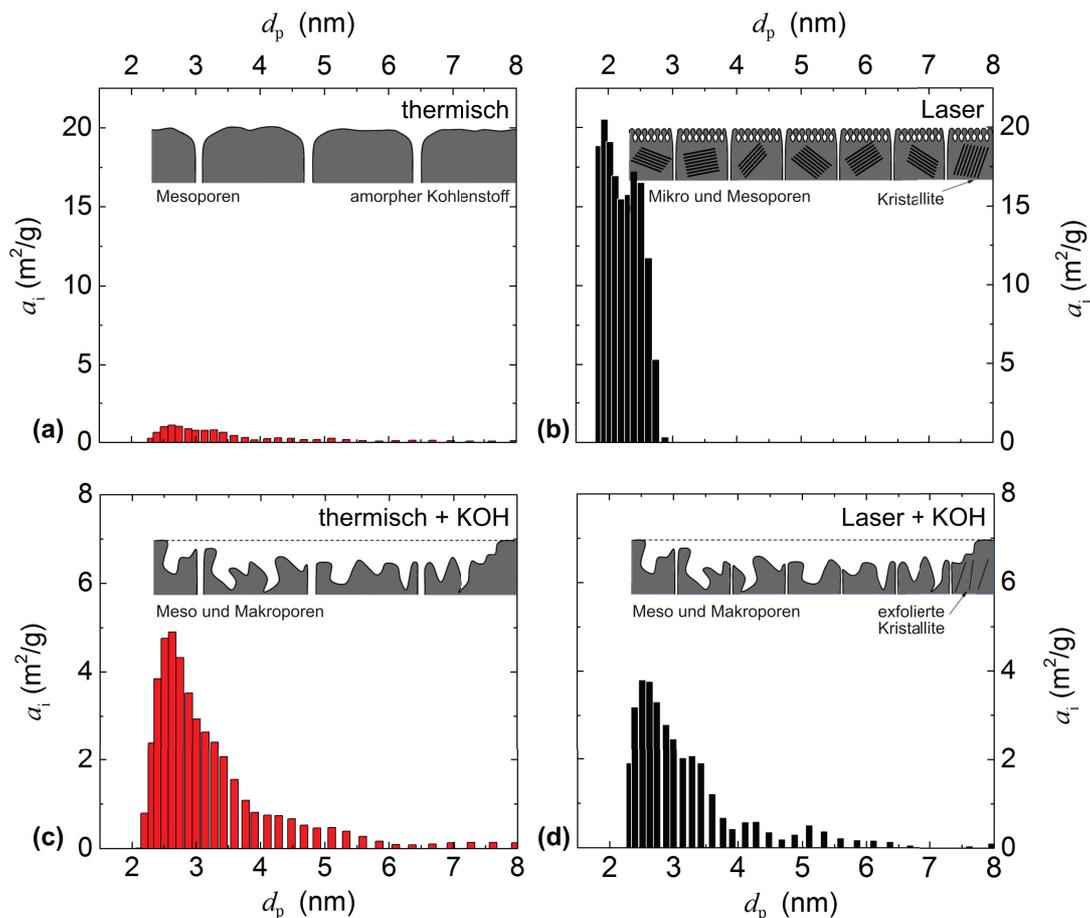


Abbildung 3.10: Inkrementelle Oberfläche A_i gegen die Porengröße d_p mit einer schematischen Illustration der Oberfläche für (a) thermisch carbonisierte, (b) laser-carbonisierte, (c) thermisch carbonisierte und mit KOH aktivierte sowie (d) laser-carbonisierte und mit KOH aktivierte Materialien.

sehr geringe flächenbezogene Kapazität darauf hin, dass nur ein Bruchteil der BET-Oberfläche vom Elektrolyten erreichbar ist. Um die Zugänglichkeit der Poren zu erhöhen, eignet sich die Aktivierung mit Hilfe von KOH, da hierbei Poren geöffnet und die Oberfläche vergrößert werden kann.[117] Dies ist in Abbildung 3.10 veranschaulicht, in der die Porenverteilung der thermisch (a) und laser-carbonisierten Materialien (b) vor und nach der Aktivierung mit KOH (c) und (d) dargestellt sind. Aufgetragen ist hier die inkrementelle Oberfläche A_i gegen die Porengröße d_p mit einer schematischen Illustration der Oberfläche. Während das thermisch carbonisierte Material Mesoporen im Bereich von 2 bis 4 nm aufweist, jedoch nur mit geringer Oberfläche, stammt die deutlich größere Oberfläche des laser-carbonisierten Materials von Mikroporen (<2 nm) und Mesoporen (bis 4 nm), die jedoch schlecht zugänglich sind. Durch die Aktivierung mit KOH werden die Mikroporen zu Mesoporen aufgeweitet, sodass nun bis zu 6 nm große Poren entstehen. In den SEM-Aufnahmen in Abbildung 3.11 (b) und (c) wird deutlich, dass die Oberfläche deutlich rauer geworden ist. Interessanterweise weisen sowohl die thermisch als auch die laser-

3.3 Electrochemische Untersuchung von laser-carbonisierten Nanofaservliesen

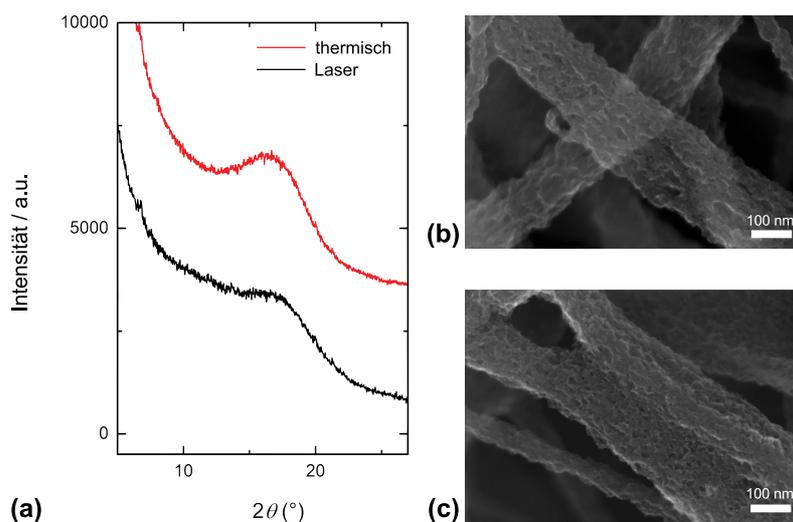


Abbildung 3.11: Röntgen-Diffraktogramme der Materialien (rote Linie: thermisch carbonisiert, schwarze Linie: laser-carbonisiert) und SEM-Aufnahmen (b) der thermisch und (c) der laser-carbonisierten Materialien nach der Aktivierung mit KOH.

carbonisierten Materialien nach der Aktivierung mit KOH die gleiche Oberflächenmorphologie auf. Insbesondere in den WAXS-Diffraktogrammen ähneln sich die beiden Materialien sehr stark und es sind nur noch amorphe Strukturen erkennbar (Abbildung 3.11 (a)).

Nach der Aktivierung mit KOH hat sich die flächenbezogene Kapazität des laser-carbonisierten Materials auf $23,6 \mu\text{F cm}^{-2}$ erhöht. Dies zeigt, dass nun die gesamte BET-Oberfläche zugänglich ist, wodurch auch die massenbezogene Kapazität steigt. Möglicherweise hat auch die Reduzierung der kristallinen Bereiche die elektrochemischen Eigenschaften verbessert. Beim thermisch carbonisierte Material hat sich die flächenbezogene Kapazität kaum verändert. Dennoch hat sich die massenbezogene Kapazität erhöht, da durch die Aktivierung die Oberfläche vergrößert wurde (siehe Tabelle 3.1).

Einen tieferen Einblick in die Prozesse, die bei der Doppelschichtbildung ablaufen, liefert die Impedanzspektroskopie mit der Darstellung der Spektren in der komplexen Kapazitätsebene (siehe Abbildung 3.12). Ein kapazitiver Prozess zeigt sich dabei in der Ausbildung eines Halbkreises, wobei sich an der Frequenz f_{max} am Maximum des Halbkreises die Zeitkonstante τ_{DS} des Prozesses (hier die Doppelschichtbildung) ablesen lässt.[118–120]

$$\tau_{\text{DS}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{max}}} \quad (3.7)$$

Wie in Abbildung 3.12 (b) sichtbar, wird für die Doppelschichtbildung im laser-carbonisierten Material ein Halbkreis, also ein kapazitiver Prozess beobachtet. Aus der Frequenz des Maximums ergibt sich eine Zeitkonstante τ_{DS} von etwa 0,2s. Für das thermisch carbonisierte Material werden zwei kapazitive Prozesse beobachtet, die jedoch sehr stark überlappen. Daher sind auch die Frequenzen der Maxima ähnlich. Die Zeitkonstanten liegen demzufolge bei 5 bzw. 10 ms.

3 Kumulativer Teil

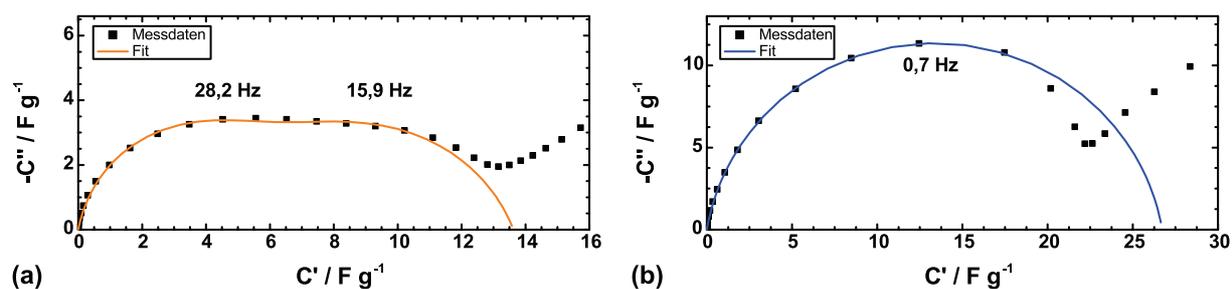


Abbildung 3.12: Impedanzspektrum in der komplexen Kapazitätsebene für die mit KOH aktivierten Materialien, die (a) thermisch und (b) laser-carbonisiert wurden.

Bei beiden Materialien läuft die Doppelschichtbildung ausreichend schnell ab, sodass sie für die Anwendung in Superkondensatoren geeignet sind. Allerdings ist die gravimetrische Kapazität des laser-carbonisierten und aktivierten Materials mit $25,7 \text{ F g}^{-1}$ etwas größer als für das thermisch carbonisierte, aktivierte Material ($14,9 \text{ F g}^{-1}$).

Diskussion des Eigenanteils

Die in dieser Publikation untersuchten Vliese wurden von Herrn GO (Arbeitskreis von Herr Dr. KÜHNE, DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien, Aachen) versponnen. Die thermische Carbonisierung wurde ebenfalls von Herrn GO durchgeführt, während die Carbonisierung mittels Laser durch Herrn LOTT (Arbeitsgruppe von Herrn Dr. STOLLENWERK, Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT), Aachen) durchgeführt wurde. Die Aktivierung mit KOH wurde wiederum von Herrn GO durchgeführt. Dieser übernahm auch die Charakterisierung der Materialien mittels SEM, Stickstoffsorption und WAXS. Die elektrochemische Charakterisierung der Materialien wurden von mir in Absprache mit Herrn Prof. Dr. ROLING konzipiert. Das laser-carbonisierte (nicht aktivierte) und das thermisch carbonisierte aktivierte Material wurden von mir untersucht, wobei auch die wissenschaftliche Auswertung von mir durchgeführt wurde. Das thermisch carbonisierte Material wurde im Rahmen eines Vertiefungspraktikums von Frau MELANIE GRÄF und das laser-carbonisierte aktivierte Material wurde von Herrn JUSTUS DIERKS im Rahmen einer Bachelorarbeit charakterisiert. Unter meiner Anleitung übernahmen die Studenten bei beiden Arbeiten die Durchführung der Messungen und die wissenschaftliche Auswertung. Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit kam erneut die in Kapitel 3.2 auf Seite 35 erwähnte Kontaktpresse zum Einsatz. Die Messung und wissenschaftliche Auswertung erfolgte durch Frau GRÄF und Frau MÜLLER jeweils im Rahmen eines Vertiefungspraktikums unter meiner Anleitung. Das Manuskript wurde federführend von Herrn GO verfasst, wobei der Abschnitt über die elektrochemische Untersuchung von mir stammte. Sowohl Herr Prof. Dr. ROLING als auch Herr Dr. KÜHNE haben Korrekturarbeiten durchgeführt. Die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Journal of Power Sources* wurde von Herrn GO übernommen.

4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Energiespeichermaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren. Im ersten Teil der Arbeit wurden daher nanopartikuläre, titanoxidhaltige Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (TiO_2 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) untersucht. Von Interesse war dabei die Frage, ob zusätzlich zur Interkalation von Lithium in das Anodenmaterial (sogenannte FARADAYSche Prozesse) auch Lithium in oberflächennahen Schichten gespeichert werden können. Diese pseudokapazitiven Prozesse sind deutlich schneller als die diffusionslimitierte Interkalation in tiefere Schichten, sodass die Leistungsdichte des Materials erhöht würde. Für diese Untersuchung eignet sich die scanraten-abhängige Cyclovoltammetrie, da hier unterschiedliche Zeitskalen erfasst werden können.

Durch Bestimmung der aufgrund der Interkalation geflossenen Ladung in Abhängigkeit von der Scanrate konnte gezeigt werden, dass bei kleinen Scanraten das gesamte Material von Lithiumionen erreicht werden kann, sodass keine Diffusionslimitierung vorliegt. Bei höheren Scanraten ist die Diffusionszeit für die Lithiumionen zu kurz, sodass nicht mehr das gesamte Material zugänglich ist. Der mathematische Zusammenhang zwischen geflossener Ladung und Scanrate deutet dabei auf eine Diffusionslimitierung hin. Ein pseudokapazitives Verhalten konnte hingegen nicht beobachtet werden.

In der Literatur wird eine Methode zur Unterscheidung von pseudokapazitiven Strömen und FARADAYSchen Strömen diskutiert. Anhand von Messungen an Modellsystemen und Simulationen, die auf rein FARADAYSchen Prozessen beruhen, konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Auswertmethode Artefakte generiert, die als pseudokapazitive Ströme fehlinterpretiert werden können. Grund für diese Artefakte ist vor allem ein gehemmter Elektronentransfer an den Elektroden, der durch die geringe Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials verursacht wird.

Der zweite und dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren, die aufgrund von Doppelschichtbildung elektrostatisch Energie speichern. Zur Vergrößerung der Oberfläche der Elektrode wurden komplexe Strukturen entwickelt, dies hat auch Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit des Materials. Anhand von Materialien aus Polyacrylnitril-Fasern, die zu dünnen Vliesen versponnen und carbonisiert wurden, sollte der Zusammenhang zwischen Morphologie und elektronischer Leitfähigkeit untersucht werden. Für den Elektronentransport durch das Material hindurch sind zwei unterschiedliche Richtungen denkbar, in Richtung der Fasern und senkrecht zur Faserrichtung. Es wurden nun drei verschiedene Messmethoden entwickelt, die sich in der Richtung des Elektronentransports unterscheiden. Im Vergleich von Experiment und Simulationen an Modellstrukturen konnten die

Zusammenfassung

Abhängigkeiten zwischen Morphologie und Leitfähigkeit für die jeweiligen Methoden bestimmt werden.

Bei der „bar-type“-Methode wird der Elektronentransport in Richtung der Fasern des Materials erfasst. Dieser Transport wird nur durch den Volumenanteil β der leitenden Phase limitiert, sodass mit dieser Methode die intrinsische Leitfähigkeit des Materials bestimmt werden konnte. Für die Anwendung der Materialien in Superkondensatoren ist insbesondere der Elektronentransport senkrecht zur Faserrichtung entscheidend, der mit Hilfe der „parallel-plate“-Methode untersucht werden konnte. Da innerhalb der Morphologie in dieser Richtung lange Leitungswege und Verengungen zu überwinden sind, ist die Leitfähigkeit hier deutlich geringer. Durch eine Verbesserung des Kontakts zwischen den Fasern könnte die Leitfähigkeit deutlich erhöht werden. Die dritte Methode, die VAN-DER-PAUW-Methode, ließ dagegen keinen klaren Zusammenhang zwischen den morphologischen Eigenschaften des Materials und dessen Leitfähigkeit erkennen. Jedoch reichen die „bar-type“- und die „parallel-plate“-Methode aus, um einerseits die intrinsische Leitfähigkeit zu bestimmen und andererseits die Leitfähigkeit in der Richtung zu messen, die für elektrochemische Anwendungen relevant sind.

Im dritten Teil der Arbeit stand die elektrochemische Anwendung der kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien im Vordergrund. Dabei wurden zwei verschiedene Carbonisierungsmethoden untersucht – die konventionelle thermische Carbonisierung im Ofen und die Carbonisierung mit Hilfe eines Infrarot-Lasers. Während das thermisch carbonisierte Material nur geringe Oberflächen von etwa $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufwies, konnten bei den laser-carbonisierten Materialien deutlich größere Oberflächen von fast $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erzielt werden. Allerdings zeigte sich anhand der elektrochemischen Untersuchung, dass aufgrund der porösen Struktur des laser-carbonisierten Materials nur ein kleiner Teil der Oberfläche für den Elektrolyten erreichbar war. Beim thermisch carbonisierten Material konnte dagegen die gesamte Oberfläche als aktive Oberfläche angesehen werden. Durch die Aktivierung mit KOH konnte eine Öffnung und Erweiterung der Poren und eine Erhöhung der verfügbaren Oberfläche erreicht werden. Nach der Aktivierung konnte aufgrund der flächennormierten Kapazitäten davon ausgegangen werden, dass die gesamte Oberfläche beider Materialien für den Elektrolyten erreichbar ist. Interessanterweise zeigten beide Materialien nach der Aktivierung auch ähnliche Eigenschaften in Bezug auf die verfügbare Oberfläche und Porosität. Demzufolge lagen auch die massennormierten Kapazitäten in einem ähnlichen Bereich, wenngleich die Kapazität des laser-carbonisierten Materials mit $25,7 \text{ F g}^{-1}$ etwas größer ausfiel als die des thermisch carbonisierten Material mit $14,9 \text{ F g}^{-1}$.

5 Conclusion

In the present work, electrode materials for lithium-ion batteries and supercapacitors were studied. The first part of this work is focused on titanium oxide-based anode materials for lithium-ion batteries (TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Herein, it was discussed, whether lithium can be stored not only by intercalation into the bulk material (so called FARADAIC processes), but also in the layers near the surface (so called pseudocapacitive processes). Pseudocapacitive processes are faster than the diffusion-controlled intercalation into the bulk and could therefore improve the power density of the cell. To study this effect, scan rate-dependent cyclic voltammetry is suitable because processes of different time scales are distinguishable.

By determining the current flow during intercalation with respect to the scan rate, it could be shown that no diffusion limitation occurs at low scan rates, because the whole material is accessible for lithium ions. For higher scan rates, the diffusion time is shorter and therefore, only a small amount of the material is accessible. The relation between current flow and scan rate indicates a diffusion-limited process without pseudocapacitive effects.

In the literature, a method is described to distinguish between pseudocapacitive and FARADAIC currents. However, by measuring and simulating systems only based on FARADAIC processes, this method generates artifacts, which can be misinterpreted as pseudocapacitive currents. These artifacts are caused by quasi-reversible electron transfer within the electrode due to poor electronic conductivity.

The second and third part of the present work discuss carbon-based electrode materials for supercapacitor applications, where electrostatic energy is stored by double-layer formation. Electrodes for supercapacitor applications exhibit complex morphologies to increase their surface area. However, this influences the electronic conductivity of the material. In order to study the interplay between material morphology and its electronic conductivity, materials based on polyacrylonitrile fibers spun to thin mats and carbonized were analyzed. Within the materials, two different directions of the electronic transport pathway are possible, along the fibers and perpendicular to them. Therefore, three different measurement setups were analyzed, which differ in the direction of transport within the material. By combining results from experiment and simulations of model structures, the relationship between morphology and conductivity was revealed.

In the bar-type method, the electron transport in the direction of the fibers is addressed. This transport is limited only by the volume fraction β of the conductive phase. Therefore, the intrinsic conductivity of the material could be determined. However, the transport perpendicular

Conclusion

to the fiber direction is more relevant for supercapacitor applications. This direction is studied by the parallel-plate method. The conductivity measured with this method is lower due to longer conduction paths and constrictions within the morphology. The conductivity could be increased by improving the fiber-fiber contact. In case of the VAN-DER-PAUW method, no clear relation between conductivity and morphology of the studied material were found. However, the bar-type and the parallel-plate method are suitable to determine the intrinsic conductivity and the conduction in the direction most relevant for electrochemical applications.

The third part of the work is focused on the analysis of supercapacitor cells with carbon-based electrode materials. Two different carbonization methods were studied – the conventional thermal carbonization in an oven and the carbonization using an infrared laser. Whereas the thermally carbonized material exhibit low surface areas of $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the laser carbonization yields materials with large surface areas of nearly $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. However, the electrochemical characterization of the laser carbonized material revealed that only a small amount of the surface area is accessible to the electrolyte. The small surface area of the thermal carbonized material, on the other hand, is almost completely accessible. By activating the material with KOH, it is possible to widen the pores and increase the surface area. According to the area-specific capacity, the entire surface area of both materials is accessible for the electrolyte after activation. Interestingly, both materials exhibit comparable properties after activation in terms of surface area and porosity. Therefore, the capacities of both materials are comparable. However, the capacity of the laser carbonized electrode of 25.7 F g^{-1} is slightly larger than for the thermally carbonized material with 14.9 F g^{-1} .

6 Ausblick

Im ersten Teil der Arbeit stand die Untersuchung von titanoxidhaltigen Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien im Vordergrund. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich keine pseudokapazitiven Effekte an den untersuchten nanopartikulären Elektrodenmaterialien nachweisen lassen. Ausgehend von dieser Arbeit könnte interessant sein, inwiefern die Partikelgröße des Elektrodenmaterials Einfluss auf den Ladungsspeichermechanismus hat. Vorstellbar ist hier, dass die Lithiuminterkalation besonders schnell in kleineren Partikel stattfinden kann. Dies würde auch den negativen Einfluss der geringen elektronischen Leitfähigkeit des Materials minimieren. Eine weitere Verbesserung der Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode wäre die Nutzung von Kohlenstoffnanoröhrchen als Stromabnehmer, an deren Oberfläche sich die titanoxidhaltigen Nanopartikel befinden. Auf diese Weise wären die elektronisch schlecht leitfähigen Nanopartikel über die Kohlenstoffnanoröhrchen ausreichend gut kontaktiert.

Der zweite und dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien für Superkondensatoranwendungen. Dabei stand der Einfluss der Morphologie der Elektrode auf die Leitfähigkeit im Zentrum des zweiten Teils. Um den gefundenen Zusammenhang zwischen Morphologie und den Transporteigenschaften des Materials noch weiter zu untersuchen, könnten Materialien mit unterschiedlichen Faserdurchmessern bzw. Porositäten hergestellt und deren Leitfähigkeit ermittelt werden. Insbesondere die Überlappung der Fasern an den Kreuzungspunkten und die Länge des effektiven Transportweges könnten so optimiert werden. Je mehr Fasern in die Richtung des relevanten Transportweges zeigen, umso höher ist die effektive Leitfähigkeit.

Die im dritten Teil der Arbeit untersuchten Materialien waren ausreichend gut leitfähig, sodass hier eher die Erreichbarkeit der Oberfläche für die ionische Flüssigkeit entscheidend war. Um die Doppelschichtkapazität dieser Materialien weiter zu erhöhen, sollte vor allem die Porosität verbessert werden. Insbesondere sehr kleine Poren unter 1 nm versprechen hohe Kapazitäten, da somit die Größe der Pore besser auf die Größe der Ionen des Elektrolyten abgestimmt ist. Im Zuge der Erhöhung der Porosität sollte jedoch auch eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche angestrebt werden. Zudem könnte der Einsatz von Lösungsmitteln (z.B. Acetonitril oder Propylencarbonat), welche die Viskosität der ionischen Flüssigkeit verringern und damit die Doppelschichtbildung beschleunigen, von Vorteil sein. Dabei muss jedoch eine ausreichend hohe Konzentration an Ladungsträgern gewährleistet werden, damit diese nicht die Doppelschichtbildung limitiert. Auch bei Gemischen aus ionischer Flüssigkeit und Lösungsmittel führen Poren unter 1 nm zu höheren Kapazitäten, da bei der Diffusion der Elektrolytionen in die Pore die

Ausblick

Solvathülle abgestreift werden kann. Möglicherweise lässt sich dies während des Ladens oder Entladens der Zelle gravimetrisch mit Hilfe einer Elektrochemischen Quarzmikrowaage untersuchen. Interessant könnten zudem in-situ-Ramanmessungen sein, die Oberflächenveränderung während der Doppelschichtbildung detektieren können, da das Raman-Signal des Kohlenstoffs auch von der Polarität abhängt.

Literatur

- [1] Deutscher Bundestag. „Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG) sowie zur Änderung des Energiewirtschaftsgesetzes und des Mineralölsteuergesetzes“. *BGBI I* 13 (29. März 2000), S. 305–309. URL: http://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBI&jumpTo=bgbl100s0305.pdf (besucht am 31.03.2017).
- [2] Deutscher Bundestag. „Gesetz zur Einführung von Ausschreibungen für Strom aus erneuerbaren Energien und zu weiteren Änderungen des Rechts der erneuerbaren Energien: EEG 2017“. *BGBI I* 49 (13. Okt. 2016), S. 2258–2357. URL: http://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBI&jumpTo=bgbl111s2258.pdf (besucht am 31.03.2017).
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hrsg. *EEG 2017: Start in die nächste Phase der Energiewende*. URL: <http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Standardartikel/EEG/eeg-2017.html> (besucht am 31.03.2017).
- [4] S. Webel. *Auf dem Weg zum dynamischen Netz*. 2014. URL: <https://www.siemens.com/innovation/de/home/pictures-of-the-future/energie-und-effizienz/smart-grids-und-energiespeicher-uebersicht-smart-grids-und-energiespeicher.html> (besucht am 31.03.2017).
- [5] R. Kötz und M. Carlen. „Principles and applications of electrochemical capacitors“. *Electrochim. Acta* 45 (2000), S. 2483–2498.
- [6] C. Bünnagel. „Brennstoffzellenbusse im harten Linieneinsatz“. *Busmagazin* 6 (2012), S. 8–11.
- [7] G. Sudant u. a. „Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type TiO₂“. *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 1263–1269.
- [8] M. Wagemaker u. a. „Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase Li_xTiO₂“. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), S. 4323–4327.
- [9] M. S. Whittingham. „Electrical energy storage and intercalation chemistry“. *Science* 192 (1976), S. 1126–1127.
- [10] D. W. Murphy und F. A. Trumbore. „Metal chalcogenides as reversible electrodes in nonaqueous lithium batteries“. *J. Cryst. Growth* 39 (1977), S. 185–199.

Literatur

- [11] A. H. Thompson. „Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement“. *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979), S. 608.
- [12] J. Maier. „Thermodynamik der elektrochemischen Lithiumspeicherung“. *Angew. Chem.* 125 (2013), S. 5100–5131.
- [13] J. B. Goodenough und K.-S. Park. „The Li-ion rechargeable battery: A perspective“. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), S. 1167–1176.
- [14] S. Scharner u. a. „Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel“. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), S. 857.
- [15] D. W. Murphy. „The Chemistry of TiS_3 and NbSe_3 Cathodes“. *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976), S. 960.
- [16] K. Mizushima u. a. „ Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density“. *Mater. Res. Bull.* 15 (1980), S. 783–789.
- [17] J. R. Dahn u. a. „Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells“. *Solid State Ionics* 69 (1994), S. 265–270.
- [18] C. Julien u. a. „Electrochemical performances of layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Al}, \text{B}$) oxides in lithium batteries“. *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 121–130.
- [19] C. H. Chen u. a. „Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries“. *J. Power Sources* 128 (2004), S. 278–285.
- [20] I. Bloom u. a. „Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells“. *J. Power Sources* 124 (2003), S. 538–550.
- [21] J. Tu u. a. „Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method“. *Electrochim. Acta* 51 (2006), S. 6456–6462.
- [22] E. Rossen u. a. „Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ “. *Solid State Ionics* 57 (1992), S. 311–318.
- [23] N. Yabuuchi und T. Ohzuku. „Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries“. *J. Power Sources* 119-121 (2003), S. 171–174.
- [24] K. S. Nanjundaswamy u. a. „Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds“. *Solid State Ionics* 92 (1996), S. 1–10.
- [25] M. D. Levi und D. Aurbach. „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes“. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 4641–4647.
- [26] M. Umeda u. a. „Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode“. *Electrochim. Acta* 47 (2001), S. 885–890.

- [27] K. Dokko u. a. „Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II. Disordered carbon“. *Electrochim. Acta* 47 (2001), S. 933–938.
- [28] E. Markevich u. a. „Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes“. *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005), S. 231–237.
- [29] J. Shim und K. A. Striebel. „Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries“. *J. Power Sources* 164 (2007), S. 862–867.
- [30] K. Persson u. a. „Lithium Diffusion in Graphitic Carbon“. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010), S. 1176–1180.
- [31] J. R. Dahn u. a. „Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials“. *Science* 270 (1995), S. 590–593.
- [32] D. Aurbach u. a. „On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries“. *Electrochim. Acta* 45 (1999), S. 67–86.
- [33] N. A. Kaskhedikar und J. Maier. „Lithium Storage in Carbon Nanostructures“. *Adv. Mater.* 21 (2009), S. 2664–2680.
- [34] H. Fujimoto u. a. „The anode performance of the hard carbon for the lithium ion battery derived from the oxygen-containing aromatic precursors“. *J. Power Sources* 195 (2010), S. 7452–7456.
- [35] J. Yang u. a. „Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries“. *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012), S. 445–450.
- [36] S. Iijima. „Helical microtubules of graphitic carbon“. *Nature* 354 (1991), S. 56–58.
- [37] J. Kong u. a. „Synthesis of individual singlewalled carbon nanotubes on patterned silicon wafers“. *Nature* 395 (1998), S. 878–881.
- [38] S. L. Candelaria u. a. „Nanostructured carbon for energy storage and conversion“. *Nano Energy* 1 (2012), S. 195–220.
- [39] B. J. Landi u. a. „Carbon nanotubes for lithium ion batteries“. *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), S. 638.
- [40] J. Kohanoff u. a. „Theoretical Study of LiC_6 “. *J. Phys. IV France* 01 (1991), S. 351–356.
- [41] Y. Qi u. a. „Threefold Increase in the Young’s Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation“. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010), A558.
- [42] A. Stashans u. a. „Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase“. *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 159–170.

Literatur

- [43] Y.-S. Hu u. a. „High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO_2 “. *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 1421–1426.
- [44] M. A. Reddy u. a. „Crystallite Size Constraints on Lithium Insertion into Brookite TiO_2 “. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008), A132.
- [45] J. Wang u. a. „Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO_2 (Anatase) Nanoparticles“. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 14925–14931.
- [46] V. Gentili u. a. „Lithium Insertion into Anatase Nanotubes“. *Chem. Mater.* 24 (2012), S. 4468–4476.
- [47] S.-J. Park u. a. „Synthesis of carbon-coated TiO_2 nanotubes for high-power lithium-ion batteries“. *J. Power Sources* 196 (2011), S. 5133–5137.
- [48] W. Xu u. a. „Nanoporous anatase TiO_2 /single-wall carbon nanohorns composite as superior anode for lithium ion batteries“. *J. Power Sources* 232 (2013), S. 193–198.
- [49] D. J. Crain u. a. „Electrochemical examination of core–shell mediated Li^+ transport in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of lithium ion batteries“. *Solid State Ionics* 240 (2013), S. 10–18.
- [50] D. Li u. a. „An unsymmetrical lithium-ion pathway between charge and discharge processes in a two-phase stage of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ “. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), S. 9086–9091.
- [51] J. Ma u. a. „Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries“. *J. Power Sources* 164 (2007), S. 849–856.
- [52] N. Takami u. a. „Lithium Diffusion in $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction“. *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011), A725–A730.
- [53] S. S. Zhang u. a. „Optimization of the forming conditions of the solid-state interface in the Li-ion batteries“. *J. Power Sources* 130 (2004), S. 281–285.
- [54] S. S. Zhang u. a. „EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery“. *Electrochim. Acta* 51 (2006), S. 1636–1640.
- [55] H. Schranzhofer u. a. „Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes“. *J. Power Sources* 153 (2006), S. 391–395.
- [56] Y.-B. He u. a. „Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for Li ion batteries“. *J. Power Sources* 239 (2013), S. 269–276.
- [57] K. Wu u. a. „Study of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode reaction mechanism by electrochemical impedance spectroscopy“. *Electrochim. Acta* 108 (2013), S. 841–851.
- [58] T. Ohzuku. „Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells“. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), S. 1431.
- [59] J. Li u. a. „Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ “. *Electrochem. Commun.* 7 (2005), S. 894–899.

- [60] S. C. Lee u. a. „Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanotubes for Energy Storage Materials“. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 18420–18423.
- [61] L. Shen u. a. „Hydrogenated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanowire arrays for high rate lithium ion batteries“. *Adv. Mater.* 24 (2012), S. 6502–6506.
- [62] P. Yu u. a. „Sodium Storage and Pseudocapacitive Charge in Textured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Thin Films“. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014), S. 10616–10624.
- [63] H. Helmholtz. „Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche“. *Ann. Phys. Chem.* 165 (1853), S. 211–233.
- [64] G. Wedler und H.-J. Freund. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KG, 2012.
- [65] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KG, 2005.
- [66] G. Valette. „Double layer on silver single crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which are slightly specifically adsorbed: Part II. The (100) face“. *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982), S. 37–54.
- [67] M. M. Islam u. a. „Electrical Double-Layer Structure in Ionic Liquids: A Corroboration of the Theoretical Model by Experimental Results“. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 16568–16574.
- [68] V. Lockett u. a. „Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature“. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 7486–7495.
- [69] A. A. Kornyshev. „Double-layer in ionic liquids: paradigm change?“ *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 5545–5557.
- [70] M. Z. Bazant u. a. „Double layer in ionic liquids: overscreening versus crowding“. *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), S. 046102.
- [71] K. B. Oldham. „A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface“. *J. Electroanal. Chem.* 613 (2008), S. 131–138.
- [72] I. Borukhov u. a. „Steric Effects in Electrolytes: A Modified Poisson-Boltzmann Equation“. *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), S. 435–438.
- [73] M. S. Kilic u. a. „Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging“. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* 75 (2007), S. 021502.
- [74] H. Zhan u. a. „Electrical Double Layer at Various Electrode Potentials: A Modification by Vibration“. *J. Phys. Chem. C* 121 (2017), S. 4760–4764.

Literatur

- [75] L. L. Zhang und X. S. Zhao. „Carbon-based materials as supercapacitor electrodes“. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009), S. 2520–2531.
- [76] A. G. Pandolfo und A. F. Hollenkamp. „Carbon properties and their role in supercapacitors“. *J. Power Sources* 157 (2006), S. 11–27.
- [77] J. Wang und S. Kaskel. „KOH activation of carbon-based materials for energy storage“. *J. Mater. Chem.* 22 (2012), S. 23710.
- [78] W. Sun u. a. „Hemp-derived activated carbons for supercapacitors“. *Carbon* 103 (2016), S. 181–192.
- [79] J. Mi u. a. „Coconut-Shell-Based Porous Carbons with a Tunable Micro/Mesopore Ratio for High-Performance Supercapacitors“. *Energy Fuels* 26 (2012), S. 5321–5329.
- [80] M. Karnan u. a. „Electrochemical Studies on Corncob Derived Activated Porous Carbon for Supercapacitors Application in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes“. *Electrochim. Acta* 228 (2017), S. 586–596.
- [81] E. Y. L. Teo u. a. „High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode“. *Electrochim. Acta* 192 (2016), S. 110–119.
- [82] Y.-Q. Zhao u. a. „Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors“. *J. Power Sources* 307 (2016), S. 391–400.
- [83] D. Wang u. a. „A melt route for the synthesis of activated carbon derived from carton box for high performance symmetric supercapacitor applications“. *J. Power Sources* 307 (2016), S. 401–409.
- [84] R. R. Rajagopal u. a. „Activated carbon derived from non-metallic printed circuit board waste for supercapacitor application“. *Electrochim. Acta* 211 (2016), S. 488–498.
- [85] Y. Boyjoo u. a. „From waste Coca Cola® to activated carbons with impressive capabilities for CO₂ adsorption and supercapacitors“. *Carbon* 116 (2017), S. 490–499.
- [86] Y. Gogotsi u. a. „Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size“. *Nat. Mater.* 2 (2003), S. 591–594.
- [87] A. Jänes u. a. „Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions“. *Electrochem. Commun.* 6 (2004), S. 313–318.
- [88] R. Dash u. a. „Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications“. *Carbon* 44 (2006), S. 2489–2497.
- [89] C. Largeot u. a. „Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor“. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), S. 2730–2731.
- [90] J. Chmiola u. a. „Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer“. *Science* 313 (2006), S. 1760–1763.

- [91] K. S. Novoselov u. a. „Electric field effect in atomically thin carbon films“. *Science* 306 (2004), S. 666–669.
- [92] M. D. Stoller u. a. „Graphene-based ultracapacitors“. *Nano Lett.* 8 (2008), S. 3498–3502.
- [93] D. Chen u. a. „Graphene-based materials in electrochemistry“. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010), S. 3157–3180.
- [94] K. H. An u. a. „Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes“. *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), S. 387–392.
- [95] P. J. Goodhew u. a. „A review of the fabrication and properties of carbon fibres“. *Mater. Sci. Eng.* 17 (1975), S. 3–30.
- [96] X. Huang. „Fabrication and Properties of Carbon Fibers“. *Materials* 2 (2009), S. 2369–2403.
- [97] P. Bonhôte u. a. „Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts“. *Inorg. Chem.* 35 (1996), S. 1168–1178.
- [98] C. Nanjundiah. „Differential Capacitance Measurements in Solvent-Free Ionic Liquids at Hg and C Interfaces“. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), S. 3392.
- [99] A. B. McEwen. „Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications“. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), S. 1687.
- [100] E. J. Ra u. a. „Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper“. *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005), S. 188–193.
- [101] Y.-H. Hsu u. a. „Preparation of interconnected carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors“. *Electrochim. Acta* 127 (2014), S. 369–376.
- [102] Y. He u. a. „Coal/PAN interconnected carbon nanofibers with excellent energy storage performance and electrical conductivity“. *Electrochim. Acta* 194 (2016), S. 239–245.
- [103] G. Gaiselmann u. a. „Quantitative relationships between microstructure and effective transport properties based on virtual materials testing“. *AIChE J.* 60 (2014), S. 1983–1999.
- [104] O. Stenzel u. a. „Predicting effective conductivities based on geometric microstructure characteristics“. *AIChE J.* 62 (2016), S. 1834–1843.
- [105] P. Simon und Y. Gogotsi. „Materials for electrochemical capacitors“. *Nat. Mater.* 7 (2008), S. 845–854.
- [106] B. E. Conway und E. Gileadi. „Kinetic Theory of Pseudo-Capacitance and Electrode Reactions at Appreciable Surface Coverage“. *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962), S. 2493–2509.
- [107] H. Y. Lee und J. B. Goodenough. „Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte“. *J. Solid State Chem.* 144 (1999), S. 220–223.

Literatur

- [108] T. Brousse u. a. „Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors“. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), A2171.
- [109] R. Li und J. Liu. „Mechanistic investigation of the charge storage process of pseudocapacitive Fe₃O₄ nanorod film“. *Electrochim. Acta* 120 (2014), S. 52–56.
- [110] B. E. Conway u. a. „The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors“. *J. Power Sources* 66 (1997), S. 1–14.
- [111] M. Zúkalová u. a. „Pseudocapacitive Lithium Storage in TiO₂(B)“. *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 1248–1255.
- [112] K. Zhu u. a. „Pseudocapacitive Lithium-Ion Storage in Oriented Anatase TiO₂ Nanotube Arrays“. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), S. 11895–11899.
- [113] T.-C. Liu. „Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors“. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), S. 1882.
- [114] Y. Wang u. a. „Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber“. *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002), S. 1055–1057.
- [115] L. J. van der Pauw. „A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape“. *Philips Res. Rep.* 13 (1958), S. 1–9.
- [116] D. Go u. a. „Laser Carbonization of PAN-Nanofiber Mats with Enhanced Surface Area and Porosity“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016).
- [117] S.-H. Yoon u. a. „KOH activation of carbon nanofibers“. *Carbon* 42 (2004), S. 1723–1729.
- [118] P. L. Taberna u. a. „Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors“. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), A292.
- [119] M. Drüschler und B. Roling. „Commentary on 'The interface between Au(111) and an ionic liquid'“. *Electrochim. Acta* 56 (2011), S. 7243–7245.
- [120] M. Drüschler u. a. „New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: Slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics“. 14 (2012), S. 5090–5099.

Anhang

Im Anhang befinden sich die wissenschaftlichen Publikationen, auf denen diese Arbeit basiert, in chronologischer Reihenfolge. Der ersten, bereits veröffentlichten Publikation wurde die Nutzungslizenz für diese Dissertation vorangestellt. Die übrigen beiden Publikationen erscheinen hier in Form des eingereichten Manuskripts.

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Jun 10, 2017

This Agreement between Mr. Martin Opitz ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4125500527724
License date	Jun 10, 2017
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Electrochimica Acta
Licensed Content Title	Mechanisms of Charge Storage in Nanoparticulate TiO ₂ and Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Anodes: New Insights from Scan rate-dependent Cyclic Voltammetry
Licensed Content Author	Martin Opitz,Junpei Yue,Jens Wallauer,Bernd Smarsly,Bernhard Roling
Licensed Content Date	Jun 20, 2015
Licensed Content Volume	168
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	8
Start Page	125
End Page	132
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	German and English
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Elektrochemische Untersuchung von Energiespeichermaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren
Expected completion date	Jul 2017
Estimated size (number of pages)	100
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Mr. Martin Opitz Herbenerstr. 3 Marburg, Hessen 35041 Germany Attn: Mr. Martin Opitz
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR



Mechanisms of Charge Storage in Nanoparticulate TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anodes: New Insights from Scan rate-dependent Cyclic Voltammetry



Martin Opitz^{a,*}, Junpei Yue^b, Jens Wallauer^a, Bernd Smarsly^b, Bernhard Roling^a

^a Department of Chemistry, University of Marburg Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

^b Institute of Physical Chemistry, University of Giessen Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Giessen, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2014

Received in revised form 25 March 2015

Accepted 26 March 2015

Available online 28 March 2015

Keywords:

Nanoparticulate electrode

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Niobium doped TiO_2

Charge Storage Mechanism

ABSTRACT

We have studied Li intercalation into two nanoparticulate anode materials for lithium ion batteries, namely Nb-doped TiO_2 (Nb- TiO_2) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), by means of scan rate-dependent cyclic voltammetry. The average particle size is 7 nm for Nb- TiO_2 and 6 nm for LTO, respectively. For both materials, we observe a transition in the scan rate dependence of the charge flow, namely from Li intercalation capacity control at low scan rates to diffusion/phase transformation control at higher scan rates. The peak current densities exhibit an approximate power law dependence on the scan rate with exponents between 0.54 and 0.64, even for low scan rates at which the charge flow is close to the Li intercalation capacity. Furthermore, we have tested a method proposed in the literature for differentiating between Faradaic and pseudocapacitive charge storage from scan rate-dependent cyclic voltammograms. The obtained results are not physically meaningful, in particular the obtained negative pseudocapacitive and Faradaic currents. We have analysed the origin of these results, and we show that *iso-potential plots* of the scan rate-dependent current are not suitable for differentiating between Faradaic and pseudocapacitive processes.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium oxide-based materials, such as TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), are considered as interesting alternative anode materials for lithium ion batteries. In contrast to the common graphite anodes, Li intercalation into TiO_2 and LTO takes place at potentials around 1.8 V and around 1.55 V vs. Li/Li^+ , respectively. Thus, TiO_2 and LTO anodes operate within the electrochemical stability window of typical battery electrolytes, so that the formation of solid electrolyte interphase (SEI) layers on top of the active TiO_2 /LTO particles should not take place. SEI layers may, however, form on the surface of conductive additives. Another advantage of the high intercalation/deintercalation potential is the prevention of deposition of metallic lithium on top of the anode during fast battery charging.

Anodes containing TiO_2 nanoparticles have been extensively studied in order to increase the interfacial area between TiO_2 particles and the battery electrolyte and in order to reduce the diffusion length for Li^+ ions within the TiO_2 particles [1,2]. The mechanism of Li storage in nanocrystalline TiO_2 has been

examined by means of charge/discharge experiments and cyclic voltammetry. Indication has been presented that the charge storage is not entirely due to solid-state diffusion controlled Faradaic processes, but also due to pseudocapacitive charge storage [1]. Pseudocapacitive charge storage is generally based on fast Faradaic processes at the surface, which are not controlled by solid-state diffusion [3]. Therefore, in the following, we distinguish between solid-state diffusion controlled Faradaic currents and pseudocapacitive currents. For convenience and in accordance with recent literature, the diffusion-controlled Faradaic currents will be termed as “Faradaic currents”. The high surface area of nanoparticles leads potentially to an increased amount of pseudocapacitive charge storage. Wang et al. applied scan rate-dependent cyclic voltammetry to thin films consisting of sintered TiO_2 nanoparticles [1]. They claimed that for an average nanoparticle diameter of 7 nm, even more pseudocapacitive charge is stored than Faradaic charge. A major drawback of titanium dioxide is, however, its low electric conductivity. To overcome this problem, Wang et al. doped the material with niobium, thereby increasing the electronic conductivity and improving the electrochemical performance [4].

LTO is a so-called zero strain material, i.e. there is virtually no volumetric change of LTO particles during lithium intercalation/deintercalation [5]. A wide range of LTO morphologies has been

* Corresponding author.

E-mail address: martin.opitz@chemie.uni-marburg.de (M. Opitz).

prepared and studied, including powders [6,7], hierarchical microspheres [8], nanotubes and nanowires [9,10] as well as thin films [11,12]. All these materials exhibit high capacities around 160 mAh g^{-1} and good cycling properties. Indication for pseudocapacitive properties has also been presented for nanoparticulate LTO electrodes. Yu et al. prepared textured thin LTO layers consisting of column-like particles with diameters around 100 nm [12]. Despite these large diameters, Yu et al. concluded from scan rate-dependent cyclic voltammograms that 24% of the Li storage is due to a pseudocapacitive mechanism [12]. In addition, they studied Na intercalation/deintercalation and found even 51% pseudocapacitive Na storage.

In this paper, we compare Li storage in two nanoparticulate electrodes: LTO electrodes with an average particle diameter of 6 nm and Nb-doped TiO_2 (Nb-TiO_2) electrodes with an average particle diameter of 7 nm . We have carried out scan rate-dependent cyclic voltammetry (CV) on these electrodes and have used the same method that was reported in the literature [1,12] for determining the amount of Faradaic and of pseudocapacitive charge storage. Thereby, we found that the application of this method leads to unphysical results, such as negative pseudocapacitive and Faradaic currents. In order to elucidate the origin of these results, we applied the same method of analysis to (i) a simple prototype Faradaic reaction, namely to the redox reaction of the ferrocene/ferrocenium couple in an ionic liquid at a single-crystalline $\text{Au}(111)$ electrode, and (ii) to theoretical cyclic voltammograms of a diffusion-controlled Faradaic reaction taking place at a flat electrode, obtained from a finite-element simulation. The analysis of the CVs of both systems (i) and (ii) yielded apparent

pseudocapacitance contributions, which are positive or negative in different potential ranges. Consequently, we argue that the analysis of the scan rate-dependent current density $j(v)$ at *constant electrode potentials* (iso-potential analysis) is not suitable for distinguishing between Faradaic and pseudocapacitive processes. Instead, we show that at low scan rates, the charge flow obtained from an integration of the current peaks is determined by the total Li intercalation capacity of the particles, while at higher scan rates, the charge flow decreases with increasing scan rates, most likely due to the combined influence of Li solid-state diffusion and phase transformation. While this scan-rate dependence of the charge flow is expected, it is remarkably that peak current densities exhibit an approximate power law dependence on the scan rate with exponents between 0.54 and 0.64, even for low scan rates at which the charge flow is already close to the Li intercalation capacity.

2. Experimental Section

2.1. Preparation of Nb-doped TiO_2 nanoparticles:

A microwave-assisted precursor synthesis method was used. Titanium(IV) chloride (TiCl_4), titanium(IV) ethoxide ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) and niobium(V) ethoxide ($\text{Nb}(\text{OEt})_5$) acting as precursor were heated at 75°C for 1 min to form titanium and niobium containing compounds. To slow down the reaction rate in order to form a crystalline structure, the ethanol had to be exchanged with a long-chain alcohol. Therefore, hexanol was added, and the mixture was heated at 110°C for 1 min. The condensation reaction forming

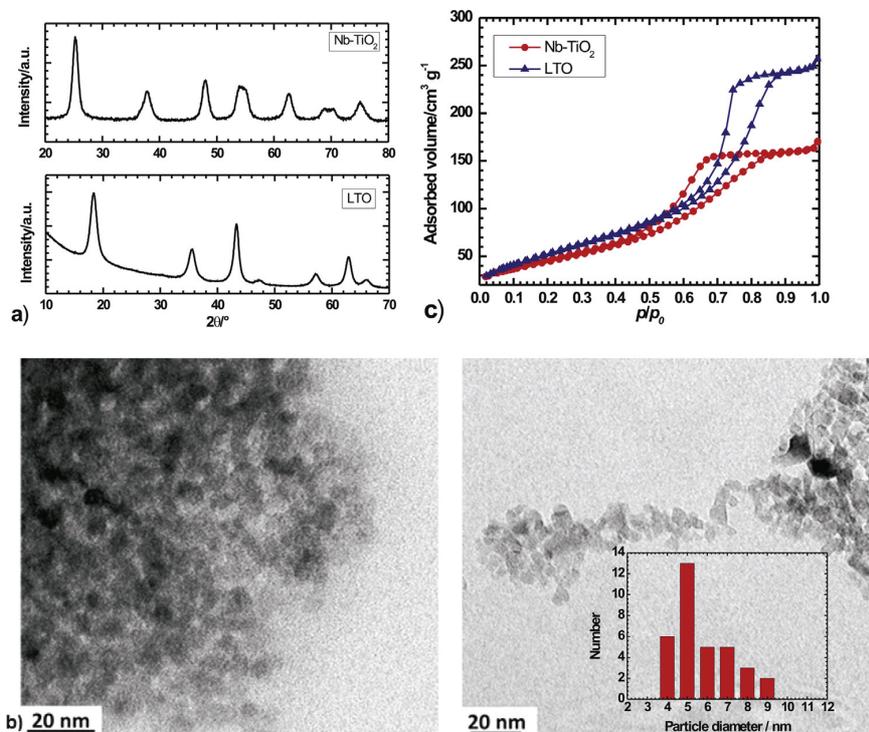


Fig. 1. b) X-ray diffraction patterns of Nb-TiO₂ (upper pattern) and of LTO nanoparticles (lower pattern). b) TEM images of Nb-doped TiO₂ (left) and of LTO (right) nanoparticles (Inset: Distribution of particle sizes obtained for LTO nanoparticles from the TEM analysis on well-separated LTO particles). c) N₂ physisorption of the Nb-TiO₂ and of the LTO electrode.

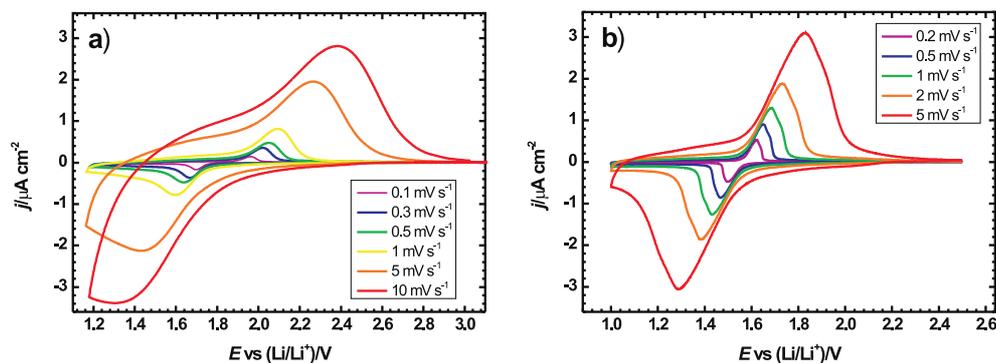


Fig. 2. Scan rate-dependent cyclic voltammograms a) of Nb-TiO₂ in the range of 0.1 to 10 mV s⁻¹ and b) of LTO in the range of 0.2 to 5 mV s⁻¹.

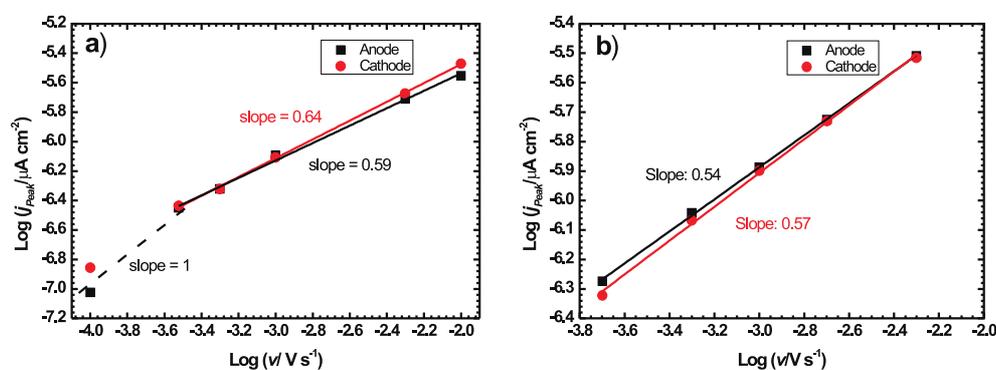


Fig. 3. Scan rate-dependence of the peak current density for Nb-TiO₂ (a) and LTO (b).

crystalline niobium doped titanium dioxide (Nb-TiO₂) was initiated by the addition of *tert*-amyl alcohol and heating at 140 °C for 4 min.

2.2. Preparation of LTO nanoparticles

Nanoparticulate LTO was prepared by a modified non-aqueous route based on benzyl alcohol and titanium (IV) isopropoxide, as

described by Pinna et al. [13] Lithium metal was added to benzyl alcohol under Ar atmosphere at 80 °C for 4 h. Titanium isopropoxide was slowly added into the above solution and kept for another 30 min, until a homogenous solution was formed. The solution was transferred into a Teflon-sealed autoclave in the oven at 230 °C for 72 h. Surface organic residuals were removed by drying at 400 °C for 1 h. Crystalline phase-pure LTO nanoparticles were obtained.

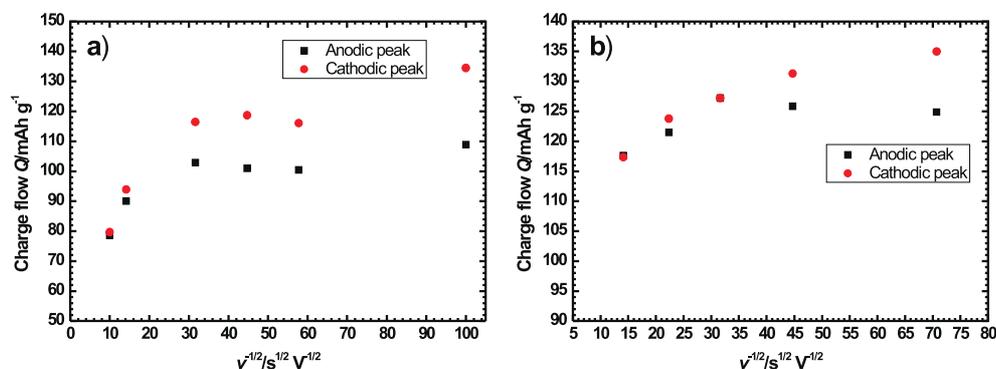


Fig. 4. Scan rate-dependence of the charge flow obtained by integrating the peak currents of a) Nb-TiO₂ and b) LTO.

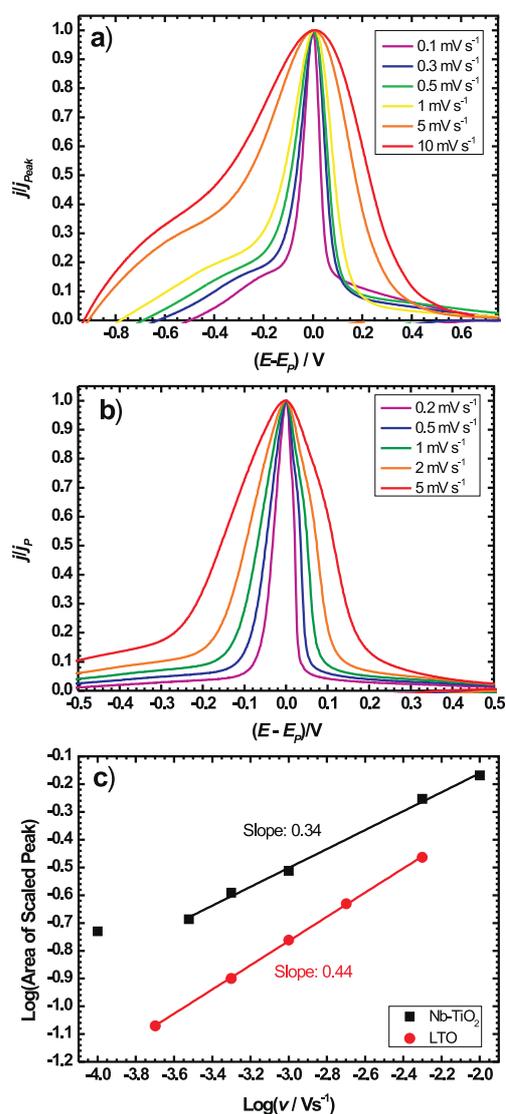


Fig. 5. Scaled anodic peaks for a) Nb-TiO₂ and b) LTO, showing a narrowing of the peaks with decreasing scan rate. c) Area of the scaled peaks plotted versus scan rate in a log-log fashion.

2.3. Electrode preparation

12 mg LTO nanoparticles were dispersed in 2 ml water, and 0.05 ml of the colloid solution was spread onto a 1 cm² ITO substrate. To remove surface organic residuals, the electrode was dried at 400 °C for 1 h.

180 mg of Nb-doped TiO₂ particles were dispersed in 1-methyl-2-pyrrolidone and mixed with 5 wt% polyvinylidene fluoride and 5 wt% carbon black. The mixture was coated onto an Al foil.

2.4. Cyclic voltammetry (CV) on Nb-TiO₂ and LTO electrodes

The CV measurements were carried out at room temperature in a three-electrode configuration with a lithium foil as counter electrode and a silver wire as pseudoreference electrode. Working and counter electrode were separated by 10 layers of “Whatman GF/A”-filter. The electrolyte was a 1 molar solution of LiPF₆ in

mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (50:50 wt%).

For the measurements, a Metrohm Multi Autolab system was used. In the case of Nb-TiO₂, cyclic voltammetry was carried out in a potential range from 1.1 to 3 V vs. Li/Li⁺ with scan rates ranging from 0.1 to 10 mV s⁻¹. In the case of LTO, the potential range was from 1.0 to 2.5 V vs. Li/Li⁺ with scan rates ranging from 0.2 to 5 mV s⁻¹.

2.5. Cyclic voltammetry (CV) on ferrocene/ferrocenium redox system

The CV measurements were carried out at room temperature on a 10 mmol L⁻¹ solution of ferrocene in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethane) sulfonimide [Py1,4] TFSI using a Au(111) working electrode, a polycrystalline Pt counter electrode and a Ag wire as pseudoreference electrode. The scan rate was varied from 10 to 150 mV s⁻¹.

2.6. Finite-element simulations of redox system with Butler-Volmer kinetics and diffusion

One-dimensional finite-element simulations of a one-electron-transfer redox system at a metal/liquid electrolyte planar interface were carried out using COMSOL Multiphysics 4.2. The liquid electrolyte was divided into 57 elements with the size of the elements decreasing with decreasing distance from the electrode. The differential equations were built by combining the Butler-Volmer Equation (Eq. (1)) with Fick's second law (Eq. (2)). The Butler-Volmer equation describes the charge transfer kinetics based on the heterogeneous rate constant of the reaction k_0 , the transfer coefficient α , and the overpotential of the electrode η .

$$i = Fk_0 \left(c_{red} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - c_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right) \right) \quad (1)$$

c_{red} and c_{ox} are the concentration of the reduced and oxidized species at the electrode, respectively, while R , T and F denote the gas constant, the temperature and the Faradaic constant, respectively. Fick's second law describes diffusion of the oxidized and reduced species:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla(D_i \nabla c_i) \quad (2)$$

c_i and D_i are the concentration and the diffusion coefficient, respectively, of species i (ox or red). For simplicity, it was assumed that the diffusion coefficients are independent of concentration and identical for both oxidized and reduced species. Scan rate-dependent cyclic voltammograms were calculated by numerically approximating the solution to the differential equations for all elements using the finite-element approach.

3. Results and Discussion

3.1. Structural characterization

The crystal structure of the Nb-TiO₂ and LTO nanoparticles was investigated by X-ray diffraction, see patterns in Fig. 1 a). The results indicate phase-pure anatase and spinel LTO, respectively. The LTO pattern exhibits no impurity peaks of anatase. Avoiding an anatase impurity phase is usually a significant challenge for preparation. The broadening of the diffraction peaks was used to calculate an average crystallite size D based on the Scherrer equation: $D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta)$, where λ is the wavelength of the X-rays, θ the Bragg angle and β the calibrated breadth of a diffraction peak (here the (101) reflection for Nb-doped TiO₂ and (111) reflection for LTO) at half-maximum intensity. In our case, the

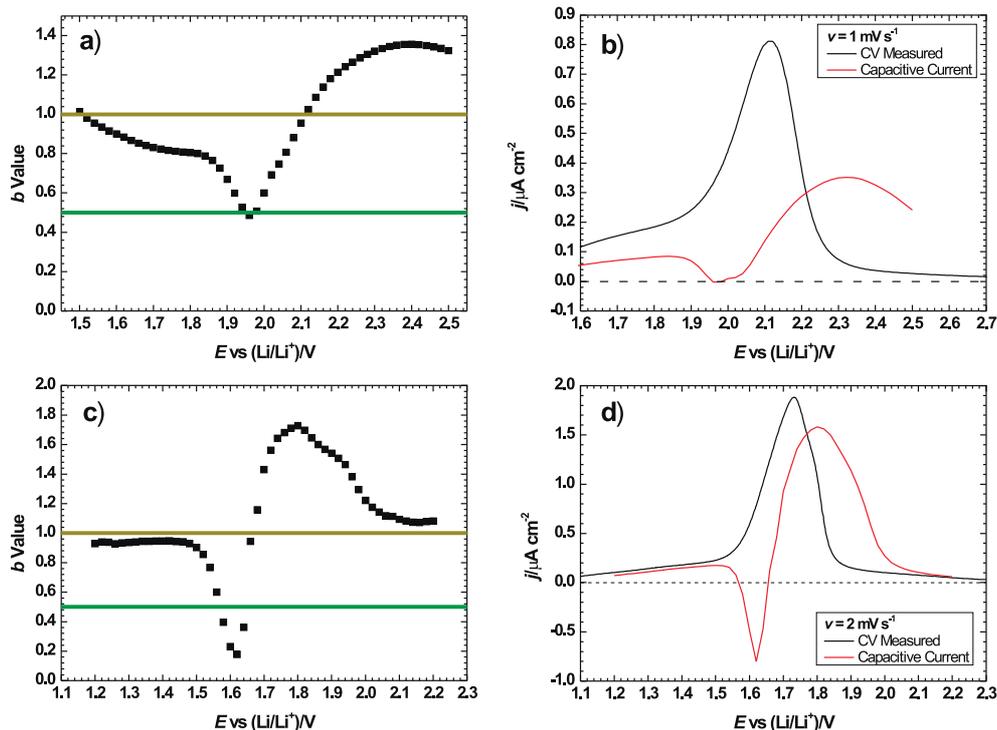


Fig. 6. a) Parameter b vs. electrode potential for Nb-TiO₂ obtained from Eq. (5). b) Pseudocapacitive current densities for Nb-TiO₂ at $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ obtained from Eq. (7) in comparison to the measured CV. c) Parameter b plotted vs. electrode potential for the anodic peak of LTO. d) Pseudocapacitive current densities calculated at $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ in comparison to the measured CV.

average crystallite sizes for these Nb-doped TiO₂ and LTO nanoparticles are 6 nm and 7 nm, respectively.

Furthermore, transmission electron microscopy (TEM) was used to estimate the particle size distribution. By measuring the particle diameter of those particles appearing well isolated in TEM images (see Fig. 1b) right), a particle size distribution was obtained for LTO nanoparticles, using in total about 30 particles of approximate spherical shape. A maximum was observed at 5–6 nm for these particles, and the distribution did not show significant contributions above 10 nm, see inset of Fig. 1 b) right. However, it should be mentioned that also particle aggregates were observed, which can result from both, aggregation in the dispersions or during the preparation of the sample for TEM analysis. Similarly, the Nb-doped TiO₂ nanoparticles are spherical with size of around 7 nm, see Fig. 1b) left. Thus for both materials, there is a very good agreement between the size of isolated particles in the TEM images and the XRD results.

The surface area of the nanoparticles in the electrodes was characterized by N₂ physisorption at 77 K, see Fig. 1 c). BET surface areas of 165 m² g⁻¹ for the Nb-TiO₂ electrode and 200 m² g⁻¹ for the LTO electrode, respectively, were obtained. These values were used for calculating current densities from the cyclic voltammetry currents.

3.2. Analysis of cyclic voltammograms

Fig. 2 shows scan rate-dependent cyclic voltammograms for both electrodes Nb-TiO₂ and LTO. In the case of LTO (Fig. 2 b)), an anodic and a cathodic peak are detected. The difference between

the peak potentials E_p^{anodic} and E_p^{cathodic} increases strongly with increasing scan rate, indicating strong kinetic limitations of the Li intercalation/deintercalation process. The half-wave potential is around 1.55 V vs. Li/Li⁺, as expected for LTO. In the case of Nb-TiO₂ (Fig. 2 a)) also an anodic and a cathodic peak are detected and the half-wave potential of 1.83 V vs. Li/Li⁺ is as expected, too. In addition to the increase of the peak potential differences a strong peak broadening is observed.

In Fig. 3, the scan rate dependence of the peak current density is shown for both materials. As seen from Fig. 3, the peak current density j_p increases with $\nu^{0.59}$ and $\nu^{0.54}$ (anodic peak) and with $\nu^{0.64}$ and $\nu^{0.57}$ (cathodic peak) for Nb-TiO₂ and LTO, respectively. In the case of Nb-TiO₂, there seems to be a transition to a linear dependence at very low scan rates (see dashed line in Fig. 3 a)) Such a linear dependence is expected for kinetic control, i.e. when Li intercalation at low scan rates is determined by the liquid/solid charge transfer [14–17]. We note that the Randles-Sevcik equation cannot be used here for calculating the Li solid-state diffusion coefficient. This is for two reasons: (i) We do not observe an exact square-root dependence of peak current density on the scan rate. (ii) Nb-TiO₂ and LTO are not solid solution electrodes, but phase transformations during Li intercalation/deintercalation do take place [18–20]. Thus, the solid-solution Randles-Sevcik equation is not applicable.

In order to analyze the scan rate dependence of the charge flow, we integrated the CV peaks. As seen from Fig. 4, the charge flow at low scan rates is virtually constant and close to the Li intercalation capacity of the materials (168 mAh g⁻¹ for TiO₂ and 175 mAh g⁻¹

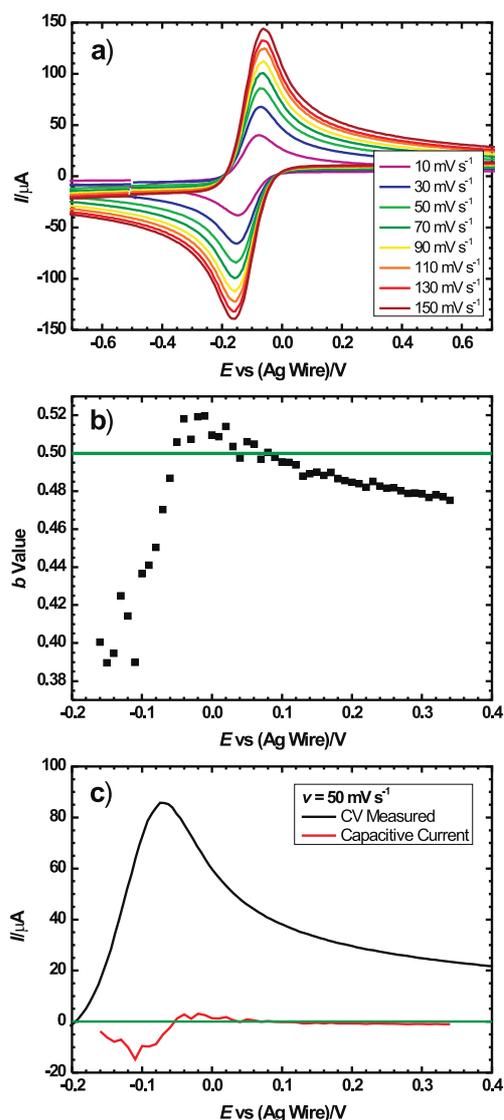


Fig. 7. a) Scan rate-dependent cyclic voltammograms of a ferrocene/ferrocenium redox couple in the ionic liquid [Py₁₄][TFSI] at a Au(111) electrode. b) Parameter b obtained from Eq. (5) plotted vs. electrode potential. c) Pseudocapacitive current at $v = 70 \text{ mV s}^{-1}$ obtained from Eq. (7) in comparison to the measured CV.

for LTO). At high scan rates, the charge flow decreases with increasing scan rate. This is most likely due to the combined influence of Li solid-state diffusion and phase transformation [17]. Since there is no analytical expression for the influence of phase transformation on cyclic voltammograms, we can only determine an apparent Li diffusion coefficient. To this end, we assume that the transition from Li intercalation capacity control to diffusion/phase transformation control takes place when the time scale of the experiment, determined by the scan rate, is close to the apparent chemical diffusion time of Li in the nanoparticles [14]. This can be described by the following equation:

$$\frac{RT}{Fv_T} \approx \frac{r^2}{D} \quad (3)$$

Here, v_T denotes the scan rate where the transition takes place, while r and D are the particle radius and the apparent chemical diffusion coefficient of Li, respectively. From this equation, we estimated the following values for the apparent chemical diffusion coefficient: $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for Nb-TiO₂ and $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for LTO. Li chemical diffusion coefficients for TiO₂ reported in the literature are in the range of 10^{-15} and $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ depending on the method (cyclic voltammetry or galvanostatic intermittent titration technique (GITT)) [21,22]. In the case of LTO, diffusion coefficients have been reported by using the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) with values between $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at around 1.4 V vs. Li/Li⁺ and $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 1.6 V vs. Li/Li⁺ [11]. We note that these diffusion coefficients were determined by classical GITT analysis without taking into account the influence of phase transformation dynamics.

Since for both materials, the peak current densities and the charge flow show distinct dependences on the scan rate, the peak widths depend obviously on the scan rate. A peak narrowing with decreasing scan rate is also evident from Fig. 2 and is in contrast to what is observed for classical electrochemical reactions. This narrowing effect was analyzed in more detail in a scaled plot of j/j_p vs. $E - E_p$ as shown in Fig. 5. For both Nb-TiO₂ (Fig. 5 a) and LTO (Fig. 5 b)) the peak are narrower with decreasing scan rate. The narrowing effect was quantified by integrating the area under the scaled peaks in Fig. 5. The results are shown in Fig. 5 c). For Nb-TiO₂, the scan rate dependence of the scaled area is different for low and high scan rates. At high scan rates, the scale area is proportional to $v^{0.34}$. In the case of kinetic Li intercalation control (very slow scan rates), based typically on Langmuir or Frumkin isotherms, the peak current density should depend on the scan rate in a linear fashion, and the charge flow should be independent of the scan rate [15]. This implies that the peak shape and thus the scaled peak area should not depend on the scan rate. This seems to be the case for Nb-TiO₂ at very low scan rates close to 0.1 mV s^{-1} , see Fig. 5 c). Unfortunately for both materials, lower scan rates could not be applied due to irreversible changes of the electrochemical sample properties during the scans. Scanning electron microscopy (SEM) on samples after scanning at low rates showed that a part of the surface is covered by layers with semi-elliptical shape and electronically insulating properties. An additional EDX analysis revealed F, O and P as main elements. This provides indication for decomposition of the electrolyte during cycling and formation of SEI-type layers consisting of compounds like PO₂F₃, Li_xPF_y and Li_xPF_yO_z [23].

In case of LTO, the scaled peak area is proportional to $v^{0.44}$ over the entire scan rate range, although the charge flow at the lowest scan rates is virtually independent of the scan rate. We expect the scaled area to become constant at lower scan rates. A possible explanation for the peak broadening above 0.2 mV s^{-1} could be the influence of phase transformations on cyclic voltammograms, which has been studied numerically [17]. However, analytical expressions for the scan rate dependence of the peak broadening are still missing.

3.3. Analysis of pseudocapacitive effects

As mentioned in the introduction, the scan rate-dependence of cyclic voltammograms has been used to distinguish between Faradaic and pseudocapacitive charge storage [1,12]. This analysis is based on the fact that for classical electrochemical reactions, Faradaic peak currents scale with the square root of the scan rate, while capacitive currents scale with the scan rate in a linear fashion.

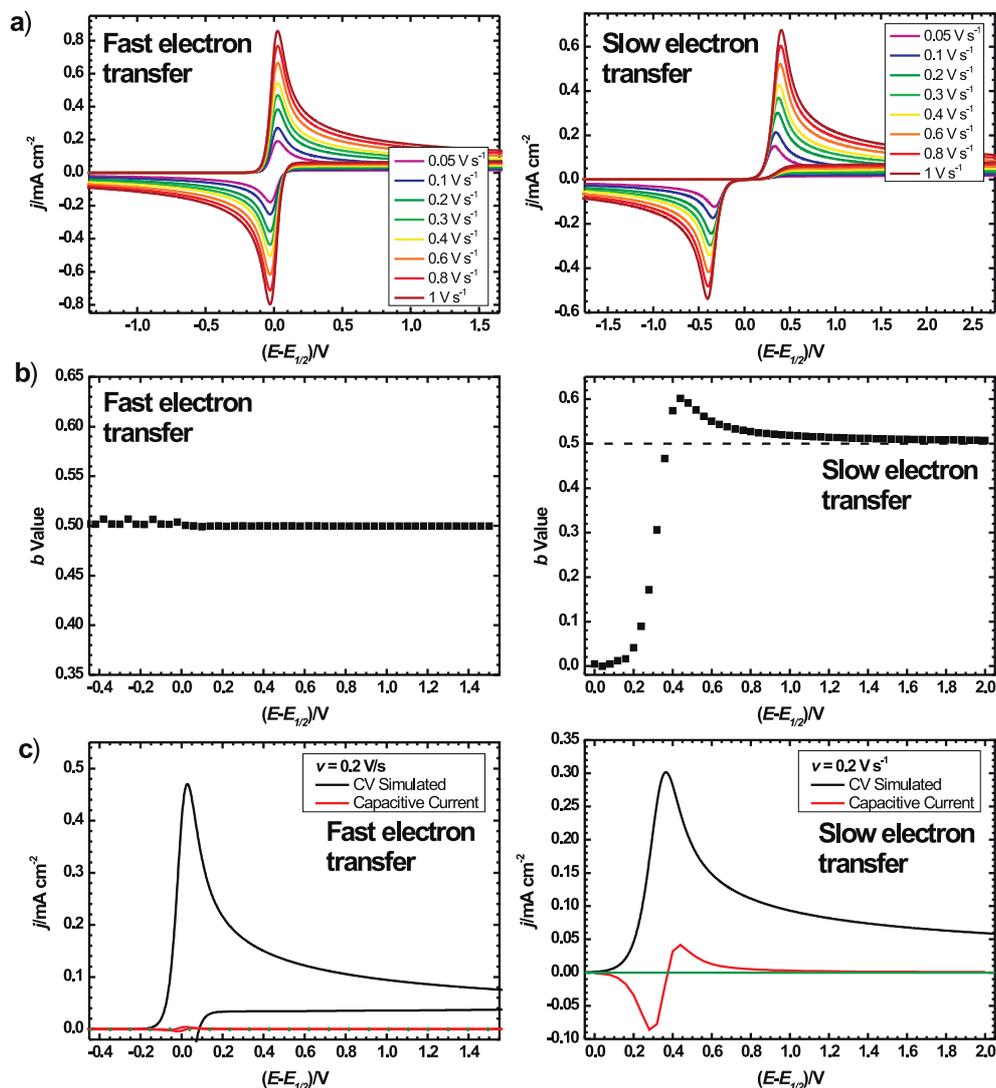


Fig. 8. a) Scan rate-dependent cyclic voltammograms of a redox system with Butler-Volmer charge transfer kinetics and diffusion, obtained from a finite-element simulation with fast (left) and slow (right) electron transfer kinetics. b) Parameter b plotted vs. electrode potential for fast (left) and slow (right) electron transfer. c) Pseudocapacitive current densities at $v = 70$ mV s⁻¹ for fast (left) and slow (right) electron transfer in comparison to the simulated CVs.

Two types of mathematical expressions have been used for the analysis. [1,12] The first expression is based on a power law dependence of the current density on the scan rate.

$$j = av^b \quad (4)$$

$$\log j = b \log v + \log a \quad (5)$$

with $b = 0.5$ for the Faradaic case and $b = 1$ for the pseudocapacitive case. Thus, in a plot of $\log j$ vs. $\log v$ at constant electrode potential, the slope b is supposed to give information about the Faradaic or pseudocapacitive nature of the process.

The second expression uses a superposition of Faradaic and pseudocapacitive currents:

$$j = k_c v + k_F v^{1/2} \quad (6)$$

$$\frac{j}{v^{1/2}} = k_c v^{1/2} + k_F \quad (7)$$

Thus, in a plot of $j/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$ at constant electrode potential, the slope k_c and the y-axis intercept k_F are supposed to be measures for the pseudocapacitive and the Faradaic currents, respectively.

We have applied both types of expression to our nanoparticulate electrodes. In Fig. 6 a), the exponent b is plotted vs. the electrode potential for the anodic peak of Nb-TiO₂. The b value is close to unity at low potentials, decreases to values close to 0.5 near the anodic peak potential and becomes larger than unity above the peak potential. The shape of the b value curve for LTO is similar to the curve of Nb-TiO₂, but the minimum near the anodic peak potential is even below 0.5 (see Fig. 6 c)). b values below 0.5 correspond to negative k_c values and thus to negative

pseudocapacitive currents, see Fig. 6 d). Accordingly, we observe negative and positive pseudocapacitive currents in different potential ranges, see Fig. 6 b) and d). Above the peak potential, the pseudocapacitive current is even higher than the overall current, implying negative Faradaic currents.

In order to elucidate the origin of the apparent negative pseudocapacitive currents in more detail, we carried out CV measurements on a classical electrochemical redox system, namely on the ferrocene/ferrocenium redox couple in the ionic liquid [Pyr₁₄][TFSI] at a Au(111) electrode. The results are shown in Fig. 7 a). In Fig. 7 b) and c), we illustrate that *b* values below 0.5 and apparent negative pseudocapacitive current are also observed for this redox system, although the system can be perfectly described by the classical combination of Butler-Volmer charge transfer kinetics and diffusion. This implies that the peak current densities scales exactly with $v^{1/2}$ and that there is no significant narrowing of the peak with decreasing scan rate. Nevertheless, in *iso-potential plots* of the current density vs. scan rate, deviations from *b* = 0.5 are observed. The origin for these deviations is related to the scan rate-dependent peak shifts. The shift of the anodic peak to higher potentials with increasing scan rate results in *b* < 0.5 below the peak potential and *b* > 0.5 above the peak potential.

This can also be directly shown by considering theoretical cyclic voltammograms of a simple redox system with Butler-Volmer kinetics and planar diffusion in a liquid electrolyte obtained from a finite-element simulation, see Fig. 8. When the heterogeneous rate constant is high, here $k_0 = 100 \text{ cm s}^{-1}$, there is no shift of the peaks with the scan rate (Fig. 8 a), left). In this case, all *b* values are identical to 0.5 and the pseudocapacitive current is zero (Fig. 8 b) and c), left column). In the case of low heterogeneous rate constant, here $k_0 = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, a considerable peak shift is observed, resulting in potential-dependent *b* values and in negative pseudocapacitive currents (Fig. 8, right column). This implies that the negative currents are an artifact of the *iso-potential analysis* of *j* (*v*).

Thus we conclude that *iso-potential analyses* of scan-rate dependent peak currents are not suitable for analyzing pseudocapacitive charge storage effects. Instead, the application of other electrochemical measurements techniques, such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), should provide information on pseudocapacitive effects. In fact, EIS has been applied to LTO [14,24], however, pseudocapacitive effects were not considered in these studies.

4. Conclusions

We have used scan rate-dependent cyclic voltammetry for studying Li intercalation into nanoparticulate Nb-TiO₂ and LTO. At low scan rates, the charge flow obtained from an integration of the current peaks is determined by the total Li intercalation capacity of the particles, while at higher scan rates, the charge flow decreases with increasing scan rate, most likely to the combined influence of Li solid-state diffusion and phase transformation. The peak current densities exhibit an approximate power law dependence on the scan rate with exponents between 0.54 and 0.64, even for low scan rates at which the charge flow is close to the Li intercalation capacity. Only at very low scan rates around 0.1 mV s^{-1} , an approximate linear dependence of the peak current density on the scan rate is observable for Nb-TiO₂, as predicted by kinetic control theories.

We have tested a method that was proposed in the literature for differentiating between Faradaic and pseudocapacitive charge storage from scan rate-dependent cyclic voltammograms. For both materials Nb-TiO₂ and LTO, the application of this methods leads to unphysical results, in particular to negative pseudocapacitive and Faradaic currents. We have shown that the origin of these

unphysical results is related to the usage of *iso-potential plots* of the scan rate-dependent current density. Such *iso-potential plots* do not properly take into account scan rate-dependent changes of the peak potentials and widths. Thus, even for theoretical cyclic voltammograms of a classical system with Butler-Volmer kinetics and planar diffusion, the method yields negative pseudocapacitive currents.

Acknowledgement

This work was financially supported by the LOEWE program of excellence of the Federal State of Hessen (project initiative STORE-E).

References

- [1] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14925.
- [2] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1421.
- [3] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *Journal of Power Sources* 66 (1997) 1.
- [4] Y. Wang, B.M. Smarsly, I. Djerdj, Niobium Doped TiO₂ with Mesoporosity and Its Application for Lithium Insertion, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6624.
- [5] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Zero-Strain Insertion Material of Li[L₁/3Ti₅/3]O₄ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431.
- [6] J. Shu, Electrochemical behavior and stability of Li₄Ti₅O₁₂ in a broad voltage window, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1535.
- [7] D. Wang, X. Wu, Y. Zhang, J. Wang, P. Yan, C. Zhang, D. He, The influence of the TiO₂ particle size on the properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3799.
- [8] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, K. Xu, Y. Xia, Facile synthesis of hierarchically porous Li₄Ti₅O₁₂ microspheres for high rate lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6998.
- [9] J. Li, Z. Tang, Z. Zhang, Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel Li₄Ti₅O₁₂, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 894.
- [10] S.C. Lee, S.M. Lee, J.W. Lee, J.B. Lee, S.M. Lee, S.S. Han, H.C. Lee, H.J. Kim, Spinell Li₄Ti₅O₁₂ Nanotubes for Energy Storage Materials, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18420.
- [11] J. Deng, Z. Lu, C.Y. Chung, X. Han, Z. Wang, H. Zhou, Electrochemical performance and kinetic behavior of lithium ion in Li₄Ti₅O₁₂ thin film electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 936.
- [12] P. Yu, C. Li, X. Guo, Sodium Storage and Pseudocapacitive Charge in Textured Li₄Ti₅O₁₂ Thin Films, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 10616.
- [13] S.-H. Yu, A. Pucci, T. Hertrich, M.-G. Willinger, S.-H. Baek, Y.-E. Sung, N. Pinna, Surfactant-free nonaqueous synthesis of lithium titanium oxide (LTO) nanostructures for lithium ion battery applications, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 806.
- [14] D.J. Crain, J.P. Zheng, D. Roy, Electrochemical examination of core-shell mediated Li⁺ transport in Li₄Ti₅O₁₂ anodes of lithium ion batteries, *Solid State Ionics* 240 (2013) 10.
- [15] M. Levi, D. Aurbach, Frumkin intercalation isotherm—a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 167.
- [16] V. Srinivasan, J. Newman, Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1517.
- [17] Y. Zhu, C. Wang, Novel CV for Phase Transformation Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 823.
- [18] Q. Zhang, Q. Guo, R.E. White, A New Kinetic Equation for Intercalation Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A301.
- [19] M.W. Verbrugge, B.J. Koch, Electrochemistry of Intercalation Materials Charge-Transfer Reaction and Intercalate Diffusion in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 833.
- [20] J.-W. Lee, Y.K. Anguchamy, B.N. Popov, Simulation of charge-discharge cycling of lithium-ion batteries under low-earth-orbit conditions, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1395.
- [21] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, Li⁺ Ion Insertion in TiO₂ (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7717.
- [22] D. Fattakhova, L. Kavan, P. Krtil, Lithium insertion into titanium dioxide (anatase) electrodes: microstructure and electrolyte effects, *J. Solid State Electrochem* 5 (2001) 196.
- [23] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, A. Schechter, The Study of Surface Film Formation on Noble-Metal Electrodes in Alkyl Carbonates/Li Salt Solutions Using Simultaneous in Situ AFM, EQCM, FTIR, and EIS, *Langmuir* 15 (1999) 2947.
- [24] P. Reale, A. Fericola, B. Scrosati, Compatibility of the Py24TFSI-LiTFSI ionic liquid solution with Li₄Ti₅O₁₂ and LiFePO₄ lithium ion battery electrodes, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 182.

1 **On the interplay of morphology and electronic conductivity of carbon fiber mats for**
2 **supercapacitor applications**

3 Martin Opitz,^{1, a)} Dennis Go,² Philipp Lott,³ Sandra Müller,¹ Jochen Stollenwerk,³
4 Alexander J.C. Kuehne,² and Bernhard Roling^{1, b)}

5 ¹⁾*Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4,*
6 *35032 Marburg, Germany*

7 ²⁾*DWI – Leibniz Institute for Interactive Materials, Forckenbeckstr. 50,*
8 *52056 Aachen, Germany*

9 ³⁾*Fraunhofer Institute for Laser Technology ILT, Steinbachstr. 15, 52074 Aachen,*
10 *Germany*

Carbon-based materials play an important role as electrode materials in supercapacitors. For this field of application, the electronic conductivity of the materials is an important property, since high electronic conductivity is a prerequisite for the fast formation of electrochemical double layer at the carbon/electrolyte interface. Nowadays, porous carbon materials with complex morphologies and hierarchical pore structures are in the focus of research. The complex morphologies influence the electronic transport and may lead to an anisotropic electronic conductivity. In this paper, we unravel the influence of the morphology of rotationally spun carbon fiber mats on their electronic conductivity. By combining experiments with finite-element simulations, we compare and evaluate different electrode setups for conductivity measurements. While the “bar-type method” with two parallel electrodes on the same face of the sample yields information about the intrinsic conductivity of the carbon fibers, the “parallel-plate method” with two electrodes on opposite faces gives information about the electronic transport orthogonal to the faces, which is highly relevant for supercapacitor applications. Furthermore, results obtained for the van-der-Pauw method suggest that this method is not well suited for understanding morphology-transport relations.

a)Electronic mail: martin.opitz@chemie.uni-marburg.de

b)Electronic mail: roling@staff.uni-marburg.de

11 I. INTRODUCTION

12 A. Carbon-based supercapacitor materials

13 Supercapacitors have become important modules for energy storage, bridging the gap
14 between classical capacitors and batteries. One of the main advantages of supercapacitors is
15 their high power density due to the fast charging of electrochemical double layers. Further-
16 more, charging and discharging can be performed for hundreds of cycles without significant
17 capacitance losses.¹ For applications in electric vehicles, including recuperation of break-
18 ing energy, low-cost and abundant materials with high electronic conductivity are required,
19 which also provide high gravimetric capacitances. Many carbon-based materials fulfill these
20 requirements, as they can be prepared with high porosity and high inner surface area. In case
21 of single carbon nanotubes and graphene, even metal-like conductivities could be achieved.²
22 In macroscopic materials, consisting of graphene sheets, graphite particles, or carbon black,
23 conductivities in the order of 1 to 10 S cm⁻¹ have been reported.³ The basic molecular motif
24 in carbon nanotubes and graphene is the honey-comb lattice, which is also found in most of
25 the carbonized materials derived from polyacrylonitrile or other organic carbon precursors.
26 Various composite materials containing carbon nanomaterials in a carbonized or conducting
27 polymer matrix have been studied, and conductivities ranging from 1 to 130 S cm⁻¹ have
28 been reported.⁴⁻⁹

29 For high performance supercapacitor electrode materials, the electronic conductivity is
30 of paramount importance, as it enables the fast formation of the electrochemical double
31 layer. A high porosity and a high inner surface area are also important prerequisites for
32 achieving high gravimetric capacitance values. Surface areas up to 3500 m² g⁻¹ have been
33 reported.^{10,11} In particular, a large amount of micropores results in a high surface area.
34 However, also meso- and/or macroporosity is advantageous in order to enable fast transport
35 of ions during charging/discharging processes. Consequently, the focus of current research is
36 on materials with hierarchical pore structure. The complex morphology and hierarchical pore
37 structure of modern supercapacitors electrodes exerts a significant influence on the electronic
38 conductivity and reduces, in some cases, the conductivity to values below 1 S cm⁻¹.^{12,13}

39 Here, we consider carbon fiber mats obtained from polyacrylonitrile (PAN) solutions by
40 means of rotation-spinning and subsequent carbonization. The carbon fiber mats are free

standing and can be used as electrodes directly.^{14–18} They exhibit a hierarchical pore structure with macropores between the fibers and mesopores within the carbon fibers. We elucidate the influence of the fiber morphology on the electronic transport properties by combining experimental conductivity measurements with finite-element transport simulations. For the experimental characterization of the electronic transport, we use three setups known from the literature: (i) In the “bar-type method”, two parallel electrodes are placed on the same face of the sample.¹⁹ This method probes essentially electronic transport in parallel to the sample faces. (ii) In the “parallel-plate method”, two electrodes are placed on opposite sites of the face, thus probing transport perpendicular to the faces.^{20,21} The electronic transport in this direction is particularly relevant for supercapacitor applications, since in a supercapacitor, one face of the carbon material is connected to the current collector, so that electrons have to be transported perpendicular to this face in order to enable double layer formation in the entire carbon material. (iii) The van-der-Pauw method uses a four-electrode-setup and is a well-established method for characterizing homogeneous materials.²² However, studies on heterogeneous materials using this method are scarce.

In this paper, we compare and evaluate the results obtained from these three setups. In particular, we analyze the influence of the volume fraction of the conducting phase, of electronic transport pathway tortuosity, and of pathway constrictions on the electronic transport. These three influence factors are explained in the next subsection.

B. Relationship between electrode morphology and electronic conductivity

In a common “parallel-plate setup”, the effective conductivity of a material with cylindrical shape, σ_{eff} , can be calculated from the measured resistance R , the thickness of the sample L_{elec} and the contact area of the electrodes, A_{elec} :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{L_{\text{elec}}}{R \times A_{\text{elec}}} \quad (1)$$

For homogeneous electrodes with isotropic structure, the effective conductivity is identical to the intrinsic conductivity σ_0 . However, a heterogeneous material with a conductive and a non-conductive phase (e.g. pore space) exhibits an effective conductivity, which is lower than the intrinsic conductivity of the conductive phase, σ_0 . The relation between these two

68 conductivities is expressed by means of a geometrical factor $G < 1$:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 \times G \quad (2)$$

69 For the carbon fiber mats studied here, σ_0 is the intrinsic electronic conductivity of the
70 carbon fibers. The geometric factor G is influenced by the volume fraction of the conductive
71 phase, ϵ , by the tortuosity of the electronic transport pathways, τ , and by the constriction
72 factor β , which describes current constrictions within the pathways.

73 The volume fraction ϵ correlates the volume of the conductive phase, V_{transp} , with the
74 entire sample volume V_{bulk} :

$$\epsilon = \frac{V_{\text{transp}}}{V_{\text{bulk}}} \quad (3)$$

75 The tortuosity τ is the ratio of the length of the electronic transport pathways across the
76 sample, l_{eff} , to the shortest distance of the starting and end point of the pathway, l_0 :

$$\tau = \frac{l_{\text{eff}}}{l_0} \quad (4)$$

77 In the case of our fiber mats, current constrictions on the pathways are expected at
78 fiber-fiber contacts. These constrictions determine the constriction factor β .

79 The relation between the geometrical factor G and the parameters ϵ , τ and β is usually
80 described by empirical power laws of the form:^{23,24}

$$G = \frac{\epsilon^u \beta^v}{\tau^w} \quad (5)$$

81 with the exponents u , v and w depending on the material under study.

82 C. Methods for conductivity measurements

83 All setups used for the conductivity measurements consist of at least four electrodes. Al-
84 though the “parallel-plate method” and the “bar-type method” require only two electrodes,
85 multi-electrode setups offer the possibility to change geometric parameters, such as contact
86 area and electrode distance. This facilitates the differentiation between sample resistance
87 and contact resistances.

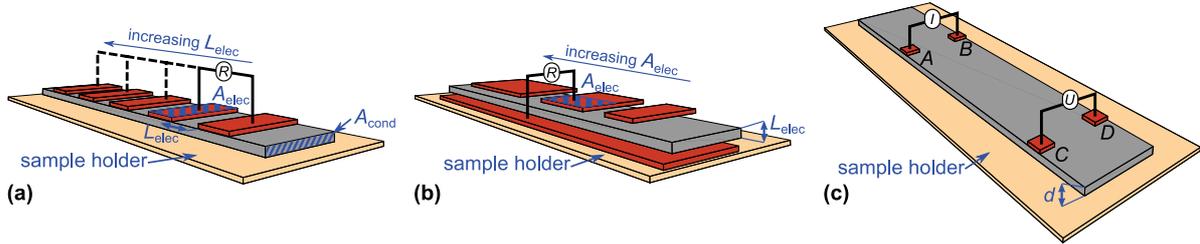


FIG. 1. Illustration of the different conductivity measurement setups: (a) bar-type method; (b) parallel-plate method and (c) van-der-Pauw method.

88 1. *Bar-type method*

89 In this setup, the electrodes are placed in parallel on one face of the sample, see FIG. 1 (a).
 90 It is important that the width of the electrode is equal to or larger than the thickness of
 91 the sample. The conduction area A_{cond} is determined by the thickness and the width of the
 92 sample, since the electronic transport takes place perpendicular to this area. A_{cond} must not
 93 be confused with the contact area of the electrode A_{elec} . Using a multi-electrode setup, the
 94 distance of the electrodes, $L_{i,j}$, can be varied. The measured resistance between electrodes i
 95 and j , $R_{\text{meas},ij}$, is the sum of the sample resistance R_{cond} and the contact resistances, R_i and
 96 R_j :

$$\begin{aligned}
 R_{\text{meas},ij} &= R_i + R_{\text{cond}} + R_j & (6) \\
 &= R_i + \frac{L_{ij}}{\sigma_{\text{eff}} A_{\text{cond}}} + R_j
 \end{aligned}$$

97 In a four-electrode setup, six different combinations of electrodes are possible, leading to
 98 a system of six equations with 5 unknown quantities R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and σ_{eff} . This system
 99 of equations is solvable, so that all contact resistances and the effective conductivity can be
 100 determined.

101 2. *Parallel-plate method*

102 In our parallel-plate setup, one large-area electrode is in contact to one face of the sam-
 103 ple, while several electrodes with smaller areas A_{elec} are in contact to the other face, see
 104 FIG. 1 (b). The resistance R is measured between the large-area electrode and one of
 105 the small-area electrodes. Subsequently, the other small-area electrodes are used for the

106 measurement. In this setup, the resistance R is given by:

$$R = \frac{R_{\text{cont}} + \frac{L_{\text{elec}}}{\sigma_{\text{eff}}}}{A_{\text{elec}}} \quad (7)$$

107 with R_{cont} and L_{elec} denoting the area-specific contact resistances and the distance between
 108 the electrodes, respectively. By plotting R versus $(A_{\text{elec}})^{-1}$, the slope gives the sum of the
 109 area-specific contact resistances R_{cont} and of the area-specific sample resistance $\frac{L_{\text{elec}}}{\sigma_{\text{eff}}}$. In
 110 order to get rid of the contact resistances, we apply a dc voltage up to 3 V. In this case, the
 111 effective conductivity σ_{eff} can be obtained from Eq. (7), with $R_{\text{cont}} \approx 0$.

112 3. *Van-der-Pauw method*

113 The van-der-Pauw method was developed by Leo J. van der Pauw in 1958 for conductivity
 114 measurements on flat samples with arbitrary shape.²⁵ This method uses a four-electrode
 115 setup with small contacts A, B, C and D, see FIG. 1 (c), placed at the circumference of
 116 a homogeneous sample, which is free of defects and holes. The measurement principle is
 117 based on setting a constant current I_{AB} between two contacts A and B and on measuring
 118 the resulting potential difference U_{CD} between contacts C and D. From I_{AB} and U_{CD} the
 119 resistance $R_{\text{AB,CD}}$ can be calculated. Subsequently, a constant current is set between the
 120 contacts A and C, I_{AC} , and the resulting potential difference between contact B and D, U_{BD} ,
 121 is measured, yielding the resistance $R_{\text{AC,BD}}$:

$$R_{\text{AB,CD}} = \frac{U_{\text{CD}}}{I_{\text{AB}}}; \quad R_{\text{AC,BD}} = \frac{U_{\text{BD}}}{I_{\text{AC}}} \quad (8)$$

122 From both resistances and the thickness of the sample, d , the specific resistivity ρ of the
 123 sample can be obtained as follows:

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_{\text{AB,CD}}}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_{\text{AC,BD}}}{\rho}\right) = 1 \quad (9)$$

124 The specific conductivity is the inverse of ρ .

125 II. EXPERIMENTAL

126 A. Finite-element simulations

127 Comsol Multiphysics[®] (Version 5.2) is used for carrying out finite-element simulations
 128 of the electron transport in a model system with a morphology similar to the carbon fiber

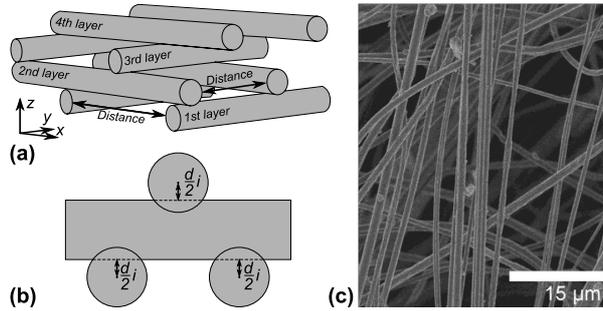


FIG. 2. (a) Illustration of the cylinder-stack model used in the finite-element simulations. (b) Illustration of the overlap factor i in the model. (c) SEM image of the rotational spun PAN-based carbon fiber mat.

129 samples. The model consists of a stack of cylinders representing the carbon fibers, see
 130 FIG. 2 (a). In the first layer of the stack, a defined number of cylinders is arranged parallel
 131 to each other in y direction with a specific distance in between. In the second layer, the
 132 cylinders are arranged in x direction, i.e. orthogonal to those in the first layer. In the third
 133 layer, the cylinders are arranged in parallel to those in the first layer, but are shifted by 50%
 134 of the distance between the cylinders. In the fourth layer, the cylinders are again aligned in
 135 x direction, but also shifted with respect to the cylinders in the second layer by 50% of the
 136 distance between the cylinders.

137 The adjustable parameters in this model are the number of cylinders in x , y and z
 138 direction, the distance between the aligned cylinders in x or y direction, and the parameter
 139 i (see FIG. 2 (b)), which defines the overlap of the cylinder layers. The number of cylinders
 140 in x and y direction is chosen much larger than in z direction in order to obtain a thin-
 141 layer geometry. The distance between the aligned cylinders in x or y direction is estimated
 142 from the SEM image of the carbonized fiber mats, see FIG. 2 (c). It should be noted that
 143 according to the SEM image, the distance between the cylinders in one direction is wider
 144 than for the other direction. However, this is an effect of the small image section, since the
 145 real samples do not exhibit anisotropic conductivity in x and y direction. The overlapping
 146 parameter i determines the contact area between the cylinders in neighboring layers. We
 147 define a relative contact area α as the ratio of the contact area A_{contact} and the cross-sectional
 148 area of a single cylinder A_{cyl} :

$$\alpha = \frac{A_{\text{contact}}}{A_{\text{cyl}}} \quad (10)$$

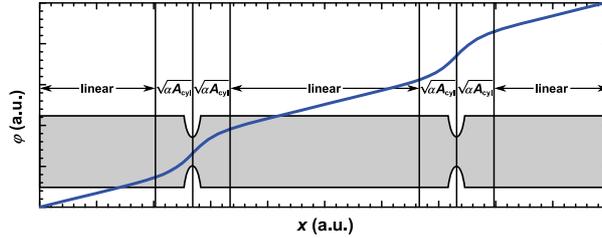


FIG. 3. Simulated electric potential drop profile within three cylinders with cross-sectional area A_{cyl} and across two cylinder-cylinder contacts.

149 In order to describe the influence of current constriction at the fiber-fiber contacts on
 150 the electronic resistance of the sample, we adapt a model developed by Fleig and Maier²⁶
 151 for current constrictions at non-ideal grain-grain contacts in polycrystalline materials. We
 152 define a constriction factor β as follows:

$$\beta = \frac{R_{\text{fiber}}}{R_{\text{fiber}} + R_{\text{constr}}} \quad (11)$$

153 Here, R_{fiber} and R_{constr} denote the resistance of a single cylinder and the resistance of a
 154 cylinder-cylinder contact, respectively. The resistance of single cylinder, R_{fiber} , can be cal-
 155 culated according to Eq. (1) with the length of the single cylinder, L_{cyl} and the intrinsic
 156 conductivity σ_0 .

$$R_{\text{fiber}} = \frac{L_{\text{cyl}}}{\sigma_0 \times A_{\text{cyl}}} \quad (12)$$

157 In FIG. 3, we show a simulated electric potential profile in three cylinders with two con-
 158 tacts in between. The influence of the constriction effect on the potential drop is significant
 159 within a distance of $\sqrt{\alpha A_{\text{cyl}}}$ from the cylinder-cylinder contacts. The resistance at a single
 160 contact, R_{constr} , is given by:

$$R_{\text{constr}} = \frac{2}{\sigma_0 \sqrt{\alpha A_{\text{cyl}}}} \quad (13)$$

161 Combining Eqs. (12) and (13), the constriction factor β can be written as:

$$\beta = \frac{L_{\text{cyl}}}{L_{\text{cyl}} + 2\sqrt{\frac{A_{\text{cyl}}}{\alpha}}} \quad (14)$$

162 The determination of the volume fraction of the conductive cylinders, ϵ , and of the
 163 tortuosity of the transport pathways, τ , is also straightforward in the model. The volume
 164 fraction ϵ is determined by the distance between the parallel cylinders in x or y direction.
 165 The effective pathway length l_{eff} is the average length of the transport pathways from all

166 possible starting points at one electrode to all end points at the other electrode. It is
 167 important to note that this effective pathway length depends on the used electrode setup.
 168 l_{eff} is largest for the electron transport in z direction, which is probed by the parallel-plate
 169 method.

170 For the electron transport simulations, two equations are solved for all grid points defined
 171 in the simulation. According to Ohm's law, the local electric field $E(x, y, z)$ is proportional
 172 to the local current density $J(x, y, z)$:

$$J(x, y, z) = \sigma_0 E(x, y, z) \quad (15)$$

173 The electric field is the spatial derivative of the electric potential $\varphi(x, y, z)$.

$$E(x, y, z) = -\nabla\varphi(x, y, z) \quad (16)$$

174 B. Sample preparation and conductivity measurements

175 The electrode material was prepared by spinning of PAN dissolved in dimethylformamid
 176 (DMF). After collection of the fibers, the mat was stabilized at 250 °C in air and carbonized
 177 under laser assistance as described by Go et al.²⁷ The thickness of the resulting carbonized
 178 mat was 64 μm .

179 The sample cell for the conductivity measurement contains an insulating base plate, on
 180 which the sample was placed. The electrodes, consisting of conductive double-faced adhesive
 181 tape, were placed on top of the sample in case of the bar-type method and in addition below
 182 the sample in case of the parallel-plate method. Using a self-made mechanical press, pressure
 183 was applied to ensure a good electrical contact between sample and adhesive tapes. In case
 184 of the van-der-Pauw method, paper clip electrodes were placed at the circumference of the
 185 sample. The paper clips acted as both electrode and compression spring. To close the cell
 186 and, at the same time, to enable visual access into the cell, a transparent foil was placed on
 187 top.

188 Electrochemical measurements were performed using the Metrohm Multi Autolab system
 189 (bar-type and van-der-Pauw method) and the Zahner Zennium Electrochemical Worksta-
 190 tion (parallel-plate method). Impedance spectra were recorded at room temperature in a
 191 frequency range from 100 kHz to 100 mHz. The ac voltage was set to 10 mV_{rms}. In case of
 192 the parallel-plate method, a dc voltage in the range from 0.5 to 3 V was applied in addition.

193 The galvanostatic measurements (van-der-Pauw method) were performed at room tempera-
 194 ture. The impedance spectra were analyzed using the software suite “RelaxIS 3-Impedance
 195 Spectrum Analysis” (rhd instruments).

196 The scanning electron microscope images were acquired on a Hitachi UHR FE-SEM
 197 SU9000, operating between 2.0 kV and 5.0 kV.

198 III. RESULTS

199 A. Bar-type method

200 The finite-element simulation of the electron transport in case of the bar-type method
 201 results in a geometric factor $G = 0.07$. This value is close to the volume fraction $\epsilon = 0.08$,
 202 indicating that the tortuosity τ and the constriction factor β are close to unity. The small
 203 tortuosity results from the current flow parallel to the aligned cylinders.

204 However, current constriction effects at cylinder-cylinder contacts lead to an apparent
 205 contact resistance, when the simulated resistance is plotted versus the distance between the
 206 electrodes, see FIG. 4 (a). Calculations without current constrictions based on Eq. (12)
 207 (green solid line in FIG. 4 (a)) and calculations with current constrictions based on Eq. (12)
 208 and (13) (black dashed line) give the same slope and thus the same G value. However, the
 209 simulated resistances with constrictions are shifted to higher values, yielding an apparent
 210 contact resistance, although the sample-electrode contact resistances were set to zero in the
 211 simulations.

212 The origin of this effect is illustrated schematically in Fig. 4 (b). As mentioned, the
 213 electron transport takes place essentially along the fibers aligned in x direction. However,
 214 in order to reach cylinders in deeper layers below the electrodes, the electrons have to pass
 215 cylinder-cylinder contacts. This causes an extra resistance, the apparent contact resistance,
 216 but this resistance is independent of the distance between the electrodes L_{elec} . Consequently,
 217 the slope of the resistance R versus L_{elec} is determined by the transport in x direction, which
 218 is essentially governed by the intrinsic conductivity and the volume fraction of the cylinders.

219 The experimental results obtained on the carbon fiber mats reveal an almost linear re-
 220 lation between resistance R and electrode distance L_{elec} , see FIG. 4 (c). However, there is
 221 some scattering of the data due to contact resistances. These contact resistances consist

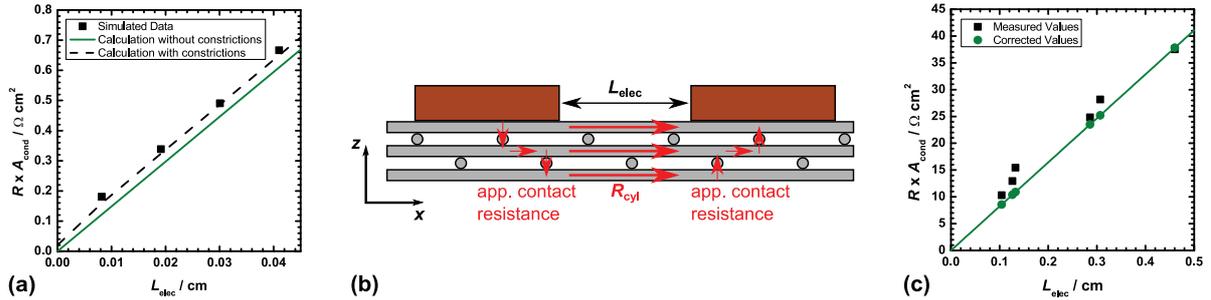


FIG. 4. (a) Simulated area normalized resistances, $R \times A_{\text{cond}}$, for the bar-type method plotted versus electrode distance L_{elec} in comparison to the calculations with and without current constrictions ($\alpha = 0.019$). (b) Illustration of the electron transport in the cylinder stack model when using the bar-type method. (c) Experimentally measured (■) and corrected (●) area normalized resistances, $R \times A_{\text{cond}}$, plotted versus electrode distance L_{elec} .

222 of sample-electrode resistances and of apparent contact resistances observed in the finite-
 223 element simulations. Consequently, the data were corrected as described in the method
 224 section, resulting in an almost perfect linear relation between resistance R and electrode
 225 distance L_{elec} . From the slope, an effective conductivity of 9 S cm^{-1} is obtained. Since the
 226 finite-element simulations revealed that the G factor is governed by the volume fraction ϵ ,
 227 while β and τ are close to unity, we can estimate the intrinsic conductivity of the fibers
 228 by dividing the effective conductivity by the volume fraction. This results in a value of
 229 $\sigma_0 \approx 109 \text{ S cm}^{-1}$. This value is used to calculate the G factor for the other electrode setups.

230 B. Parallel-plate method

231 Finite-element simulations of the electron transport across the cylinder-stack model in a
 232 parallel-plate setup were carried out. It was found that the G factor depends strongly on
 233 the relative contact area α . In FIG. 5 (a), we plot the G factor versus the constriction factor
 234 β . As seen from the figure, there is a linear relation between these two quantities. The G
 235 data could be reasonably well fitted with the following empirical power law:

$$G \approx \frac{\epsilon \times \beta}{\tau^2} \quad (17)$$

236 Remarkably, the exponent of the tortuosity is 2. This value of the exponent is also
 237 discussed in early publications about tortuosity^{28,29} and has been recently reported for virtual

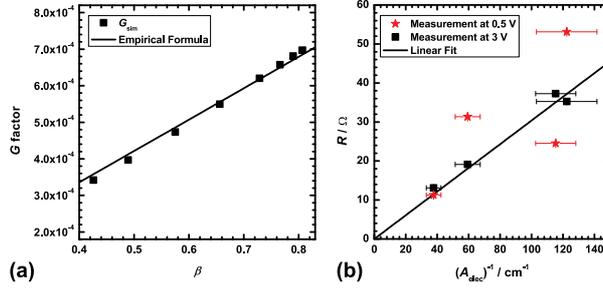


FIG. 5. Results obtained for the parallel-plate method: (a) Simulated G factor plotted versus β . The solid line gives the values resulting from the empirical equation (Eq. (17)). (b) Experimental resistance values R plotted versus the reciprocal contact area of the electrode, $(A_{\text{elec}})^{-1}$, at dc bias voltages of 0.5 V and 3 V, respectively

3-D microstructures.²³ In our model, the value of 2 can be rationalized as follows. The volume fraction of the conductive phase can be written as:

$$\epsilon = \frac{n \times A_{\text{cyl}} \times l_{\text{eff}}}{A_{\text{elec}} \times l_0} = \frac{n \times A_{\text{cyl}}}{A_{\text{elec}}} \times \tau \quad (18)$$

with n denoting the number of transport pathways, while $A_{\text{cyl}} \times l_{\text{eff}}$ and $A_{\text{elec}} \times l_0$ are the volume of a single pathway and the total volume, respectively. Inserting Eq. (18) into Eq. (17) results in:

$$G \approx \frac{n \times A_{\text{cyl}} \times \beta}{A_{\text{elec}} \times \tau} \quad (19)$$

Thus, the G factor depends in a linear fashion on the ratio of the pathway area to the total area, on the constrictivity factor β and on the tortuosity τ , i.e. on the effective length of the pathways. This is a physically plausible result.

In FIG. 5 (b), we plot experimental results for the resistance R versus the inverse area of the smaller electrode $(A_{\text{elec}})^{-1}$ at two different applied dc bias voltages. The data measured at a dc bias voltage of 0.5 V do not show a linear relation, most likely due to different area-specific contact resistances of the electrodes. In contrast, at a dc bias voltage of 3 V, a linear relation is observed, and the R axis intercept of the fitted line is very close to zero, giving strong indication that the contact resistance is negligible. The linear fit results in an effective conductivity of 0.02 S cm^{-1} . With $\sigma_0 \approx 109 \text{ S cm}^{-1}$ obtained from the bar-type method, this yields to a geometric factor $G \approx 2 \times 10^{-4}$. Since the volume fraction and the tortuosity could be estimated from the SEM images ($\epsilon = 0.08$ and $\tau = 7.6$), an estimate for the constrictivity factor β could be calculated from the empirical power law

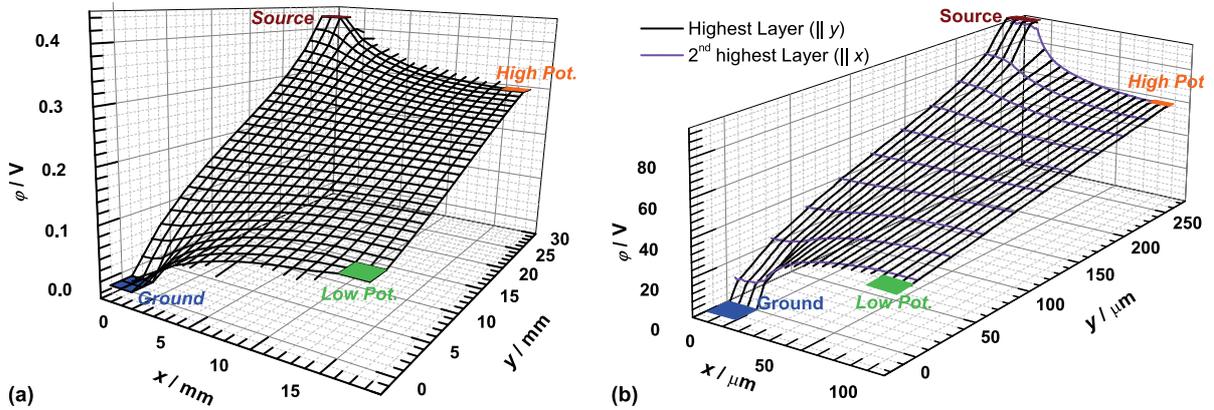


FIG. 6. Electric potential profiles $\varphi(x, y)$ at the surface of (a) a homogeneous sample and (b) of the cylinder-stack model. Each line represents the middle of a cylinder. The black lines correspond to the highest layer ($\parallel y$) and the violet lines correspond to the layer below ($\parallel x$).

(Eq. (17)). The obtained value of $\beta \approx 0.15$ suggests that resistances at the fiber-fiber contacts reduce the effective conductivity of the material by almost one order of magnitude. Thus, a material with a similar morphology, but better fiber-fiber contacts should exhibit an effective conductivity $> 100 \text{ mS cm}^{-1}$.

C. Van-der-Pauw method

In comparison to the bar-type and the parallel-plate method, the electrical potential profiles within a sample during a van-der-Pauw measurement are much more complex. In FIG. 6, we plot the simulated potential profile $\varphi(x, y)$ at the surface of (a) a homogeneous material and (b) of the cylinder-stack model. Note that the black lines in FIG. 6 (a) correspond to points with equal z values, whereas the black lines in FIG. 6 (b) represent cylinders of the highest layer which are directly connected to the electrodes. These cylinders are parallel to the y axis. The violet lines represent the potential within the cylinders of the second highest layer, which are parallel to the x axis.

The current density is injected at the red electrode (“Source”) and at the electrode denoted as “Ground”, the electric potential φ is set to zero. The potential difference for the calculation of the resistances by means of the van-der-Pauw equation (Eq. (9)) is the difference between the potential at the electrodes “High Pot.” and “Low Pot.”. At first

273 sight, the potential profiles for the homogeneous sample and for the cylinder-stack model
 274 look similar. However, the understanding of the conduction pathways in the cylinder-stack
 275 model is very difficult, so that no method could be found to determine the tortuosity of
 276 the pathways in the van-der-Pauw setup. The influence of constriction factor β on the G
 277 factor was found to be negligible. Consequently, the G factor depends exclusively on ϵ and
 278 τ . However, since the tortuosity τ could not be determined, it was not possible to find an
 279 empirical power-law relation for the cylinder-stack model in the van-der-Pauw setup.

280 Experimentally, the effective conductivity obtained from Eq. (9) was 1 S cm^{-1} , corre-
 281 sponding to $G \approx 0.01$. This value lies in between the values obtained from the bar-type
 282 method and from the parallel-plate method. Unfortunately, due to the poor understand-
 283 ing of the influence of tortuosity on the effective conductivity, the physical meaning of the
 284 effective conductivity remains unclear. Consequently, van-der-Pauw methods could neither
 285 be used to estimate the intrinsic conductivity of the fibers nor to estimate the electronic
 286 conductivity in the electrochemically relevant z direction.

287 IV. CONCLUSION

288 We have combined experimental conductivity measurements with finite-element simula-
 289 tions to elucidate the influence of the morphology of carbon fiber mats on the electronic
 290 transport properties. To this end, we have tested different electrode setups.

291 The bar-type setup probes essentially electron transport parallel to the aligned fibers.
 292 In this case, the tortuosity τ and the constrictivity factor β are close to unity, so that the
 293 intrinsic fiber conductivity can be estimated from the measured effective conductivity and
 294 the volume fraction of the fibers.

295 The parallel-plate setup probes electron transport perpendicular to the aligned fibers,
 296 which is particularly relevant for the application of the mats as supercapacitor electrodes.
 297 The effective conductivity obtained from this method is much lower than that obtained from
 298 the bar-type method. This originates from high tortuosities of the conduction pathways and
 299 from considerable current constriction effects at the fiber-fiber contacts. It could be esti-
 300 mated that the effective conductivity might be improved by almost one order of magnitude,
 301 if samples with better fiber-fiber contact could be prepared.

302 In the case of the van-der-Pauw method, no procedure could be found to estimate the

TABLE I. Summary of the simulated and measured G factors.

Method	α	G_{sim}	G_{exp}
Bar-type	independent	0.07	0.08
Parallel-plate	0.190	7×10^{-4}	2×10^{-4}
	0.006	3×10^{-4}	
Van-der-Pauw	independent	0.03	0.01

303 tortuosities of the transport pathways and to elucidate the influence of the tortuosities on the
 304 effective conductivity. Therefore, an interpretation of the experimentally obtained effective
 305 conductivity could not be given.

306 Consequently, we recommend to use both the bar-type and the parallel-plate method
 307 for characterizing the electronic conductivity of carbon fiber mats and for analyzing the
 308 influence of electrode morphology on the electronic transport properties.

309 ACKNOWLEDGMENTS

310 This work was financially supported by the German Federal Ministry for Economic Affairs
 311 and Energy through the project “IGF-17973 BG” of the research association “Forschungsku-
 312 ratorium Textil e.V. (FKT)” which is part of the Industrial Collective Research Program
 313 (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

314 REFERENCES

- 315 ¹B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological*
 316 *applications* (Plenum Press, New York, 1999).
- 317 ²K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.
 318 Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- 319 ³B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, and G. de With, *Powder Technol.*
 320 **221**, 351 (2012).
- 321 ⁴L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, and M.-M.
 322 Titirici, *Carbon* **48**, 3778 (2010).

- ⁵B. Dyatkin, Y. Zhang, E. Mamontov, A. I. Kolesnikov, Y. Cheng, H. M. Meyer, P. T. Cummings, and Y. Gogotsi, *J. Phys. Chem. C* **120**, 8730 (2016).
- ⁶Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, and G. Shi, *ACS Nano* **4**, 1963 (2010).
- ⁷J. Yang, J. Chen, S. Yu, X. Yan, and Q. Xue, *Carbon* **48**, 2665 (2010).
- ⁸B. Xu, F. Wu, Y. Su, G. Cao, S. Chen, Z. Zhou, and Y. Yang, *Electrochim. Acta* **53**, 7730 (2008).
- ⁹V. Ruiz and A. G. Pandolfo, *J. Power Sources* **196**, 7816 (2011).
- ¹⁰F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, *Adv. Mater.* **26**, 2219 (2014).
- ¹¹L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520 (2009).
- ¹²J. W. Lee, J. U. Lee, J. W. Jo, S. Bae, K. T. Kim, and W. H. Jo, *Carbon* **105**, 191 (2016).
- ¹³N. Brun, L. Edembe, S. Gounel, N. Mano, and M. M. Titirici, *ChemSusChem* **6**, 701 (2013).
- ¹⁴C. Kim, K. S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y. J. Kim, Y. A. Kim, and M. Endo, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2393 (2006).
- ¹⁵J. Sutasinpromprae, S. Jitjaicham, M. Nithitanakul, C. Meechaisue, and P. Supaphol, *Polym. Int.* **55**, 825 (2006).
- ¹⁶C. Kim, B. T. N. Ngoc, K. S. Yang, M. Kojima, Y. A. Kim, Y. J. Kim, M. Endo, and S. C. Yang, *Adv. Mater.* **19**, 2341 (2007).
- ¹⁷M. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1421 (2007).
- ¹⁸S. Lee, J. Kim, B.-C. Ku, J. Kim, and H.-I. Joh, *Adv. Chem. Eng. Sci.* **02**, 275 (2012).
- ¹⁹W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D. E. Cliffel, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11465 (2000).
- ²⁰E. Cho, U.-S. Jeon, H. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh, *J. Power Sources* **125**, 178 (2004).
- ²¹S. Wen and D. Chung, *Carbon* **44**, 2130 (2006).
- ²²Y. He, L. Wang, and D. Jia, *Electrochim. Acta* **194**, 239 (2016).
- ²³G. Gaiselmann, M. Neumann, V. Schmidt, O. Pecho, T. Hocker, and L. Holzer, *AIChE J.* **60**, 1983 (2014).
- ²⁴O. Stenzel, O. Pecho, L. Holzer, M. Neumann, and V. Schmidt, *AIChE J.* **62**, 1834 (2016).
- ²⁵L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- ²⁶J. Fleig and J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3485 (1999).
- ²⁷D. Go, P. Lott, J. Stollenwerk, H. Thomas, M. Moller, and A. J. C. Kuehne, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016).

³⁵⁵ ²⁸P. C. Carman, *Flow of gases through porous media* (Butterworths Scientific Publications,
³⁵⁶ London, 1956).

³⁵⁷ ²⁹M. B. Clennell, in *Developments in Petrophysics*, Geological Society special publication,
³⁵⁸ edited by M. A. Lovell and P. K. Harvey (Geological Society, London, 1997) pp. 299–344.

Electrochemical characterization of laser-carbonized polyacrylonitrile nanofiber fleeces with high double-layer capacitance

Dennis Go^{a†}, Martin Opitz^{b†}, Philipp Lott^c, Khosrow Rahimi^a, Jochen Stollenwerk^c, Helga Thomas^a,
Martin Möller^a, Bernhard Roling^{b*}, Alexander J.C. Kuehne^{a*}

^a DWI – Leibniz Institute for Interactive Materials, RWTH Aachen University, Forckenbeckstraße 50, 52076 Aachen, Germany.

^b Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany.

^c Fraunhofer Institute for Laser Technology (ILT), Steinbachstraße 15, 52074 Aachen, Germany.

ABSTRACT: Porous carbon materials represent important materials for absorbers, filters and electronic applications. Carbon fibers with high surface areas can be produced from polyacrylonitrile spun as thin fibers from solution. The resulting polymer fibers are first stabilized to obtain conjugated ribbons and carbonized to graphitic structures in a second high temperature step in an inert atmosphere. Here, we investigate a previously described fast laser heating process, which delivers fibers with higher crystallinity and surface area compared to the thermally carbonized fibers. In a subsequent KOH activation step the crystalline domains are exfoliated and the surface of the fibers is etched. This leads to a reduced specific surface area, but higher capacities compared to thermally carbonized nanofibers. We report the electrochemical properties of electrochemical cells and discuss suitable applications.

KEYWORDS: *supercapacitors, electrospinning, porosity, carbon fibers*

1. INTRODUCTION

Energy storage is one of the grand challenges and most important to fulfil current and future energy strategies. Fast release and fast storage of energy is important for a variety of implementations such as electrical grid stabilization, electromagnetic interference suppression and regenerative braking in the electrical automotive sector. Supercapacitors, for example electric double layer capacitors (EDLC) or pseudocapacitors are suitable for these applications. Their energy density is higher than in standard capacitors and they can be fully charged and discharged within seconds.[1] These processes in EDLCs are entirely physical, which assures long device lifetimes without fatigue or loss of performance.[2–6] The higher capacitance of EDLCs

supercapacitors compared to conventional capacitors is the result of the high specific surface area of their electrodes, accommodating more ions as part of the electronic double layer, effectively increasing the energy density.[1]

Porous carbon is frequently used to prepare high specific surface area electrodes for EDLCs. The morphology of the carbon material and its surface chemistry can be altered, allowing tuning of the desired electrochemical properties.[1,2] Using carbon material as electrodes for energy storage is beneficial as carbon is conductive, lightweight, shows structural stability, good biocompatibility and can be prepared with large specific surface area (a_s). Polyacrylonitrile (PAN) is commonly used as a precursor for the production of carbon materials. PAN can be processed from solution via electro- or rotational spinning to obtain carbon fiber architectures. Conventionally, such PAN fiber fleeces are converted into carbon fiber fleeces in a two-step process: First, the PAN is stabilized at moderate temperatures in air leading to an intramolecular cyclization reaction and conversion of polymer chains into π -conjugated ribbons, secondly, the stabilized PAN material is subjected to high temperatures usually between 1300 and 3000 °C in vacuum or an inert atmosphere. Here, the ribbons fuse to produce graphitic structures, which are conductive.[3] During this carbonization process gaseous byproducts leave the fibers and the fiber shrinks in diameter, while pores emerge. The pore size distribution is usually broad for thermal carbonization due to temperature gradients in the material as well as uncontrolled conversion.[4] Similar to active carbon, the porosity of PAN derived carbon fibers can be greatly enhanced using activation processes, where the fibers are treated with molten metal salts or bases. This way, specific surface areas of 1300 m²/g and specific capacities of up to 290 F/g have been achieved.[5] We have recently reported an alternative process, where the stabilized PAN fibers are carbonized using infrared laser radiation instead of high temperatures.[6] This process allows for more localized carbonization, due to the laser treatment and less gradients as the laser beam can be scanned over the sample. Furthermore, the laser carbonization is fast, and full conversion can be obtained within a few seconds. The fast carbonization generates a greater surface because the gaseous byproducts leave the fiber instantaneously producing higher specific surface areas than in the thermally carbonized and KOH activated carbon fleece.[6]

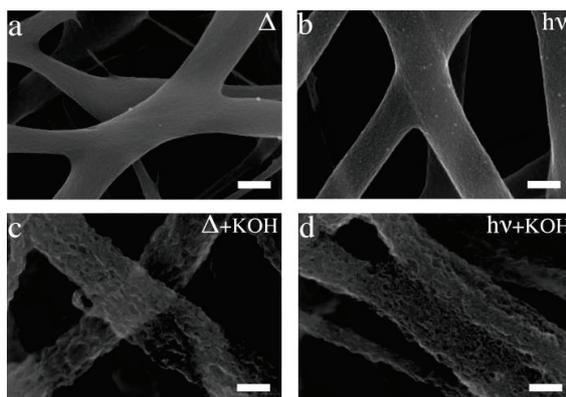


Figure 1. High resolution SEM characterization of the morphology of (a) thermally Δ carbonized PAN fibers with a rather smooth surface; (b) laser $h\nu$ carbonized PAN fibers with higher porosity due to blowout of gaseous byproducts; chemical activation of (c) Δ carbonized and (d) $h\nu$ carbonized fiber by KOH treatment, which leads to etching of the surface opening up micro- and mesopores. The scale bars represent 100 nm.

KOH activation exfoliates the graphitic structures in the carbon fiber and produces mesopores giving access to deeper lying pores of the carbon fibers.[7]

In this paper we compare thermally and IR-laser carbonized fibers in their performance and also look at chemically activated fibers. The double layer capacitance of the resulting fiber fleeces in contact to the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-methyl-sulfonyl)imide (EMIM-TFSI) is investigated. The capacitance is measured by cyclic voltammetry in a 2-electrode setup and by impedance spectroscopy in a 3-electrode setup. We find that IR-laser carbonized PAN electrodes exhibit higher capacitances than thermally oxidized PAN electrodes after KOH activation. This performance is attributed to different fiber morphologies, which are induced during the carbonization and activation steps.

2. RESULTS AND DISCUSSION

The PAN-based carbon fiber precursors are obtained by electro-spinning of solutions of poly(acrylonitrile-*co*-itaconic acid) in DMF, as described previously.[6] An itaconic acid co-monomer facilitates lower cyclization temperatures during the stabilization step.[8] We first heat the fiber fleece for 2 hours at 100 °C to drive our residual solvent and reduce material shrinkage in the subsequent processing steps. We then stabilize the fiber mats at a temperature of 250 °C in air (see Supporting Infor-

Table 1. Surface area characterization: specific surface area a_s , differential pore volume V_p , for thermally (Δ) and IR-laser ($h\nu$) carbonized nanofiber along with their respective capacitances obtained from impedance spectroscopy in a 3-electrode setup.

Treatment	a_s (m ² /g)	V_p (mm ³ /g)	C_m (F/g)	C_A (μF/cm ²)
Δ	11.6	50	1.18	10.2
$h\nu$	494.2	194	0.89	0.18
Δ + KOH	179.6	131	14.9	10.7
$h\nu$ + KOH	154.4	104	25.7	23.6

mation for detailed protocol). Furthermore, this multi-stage heating protocol helps to remove residual solvent, eases the formation of a 3D-fiber network and has been shown to increase carbon yield.[6,9] In the final carbonization step we perform a fast laser-based treatment with a heating rate of 50 K/s to fuse the thermally stabilized PAN ribbons into graphitic carbon. For comparison we also conduct thermal carbonization.[3] Here, during thermal carbonization (Δ), the stabilized fiber mats are heated under nitrogen gas flow (2 L/min) with a rate of 5 K/min in a tube oven up to 1300 °C and held at this temperature for 30 minutes. With an established laser process at our hands,[6,10] the laser carbonization ($h\nu$) of the stabilized PAN precursors takes place also in nitrogen atmosphere (oxygen < 20 ppm) with a heating rate of 50 K/s and an irradiation time of 60 seconds. FTIR confirms full conversion to graphitic carbon (Figure S1 in the Supplementary Information).[6] During the carbonization step, pores are generated by the diffusion of gaseous byproducts (CH_4 , H_2 , HCN , H_2O , CO_2 , NH_3) out of the fibers.[11–13] The fast heating induced by the laser evokes fast expulsion of gaseous byproducts generating high and controllable porosity. In order to visualize the carbon fiber fleeces, we perform high resolution SEM of the thermally and laser carbonized PAN fibers (see Fig. 1). The average fiber diameters are $180 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ after thermal treatment and $200 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ after the laser process. Both carbonization methods leave the fibers with a roughened surface, which indicates the formation of pores. The ability of the material to accumulate electrolytes in the network increases with its specific surface area. Since it is not possible to determine the actual specific surface areas and pore size distribution by SEM-imaging, we perform BET gas adsorption experiments with N_2 (see **Table 1**). The laser-carbonized fibers exhibit a_s of almost $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

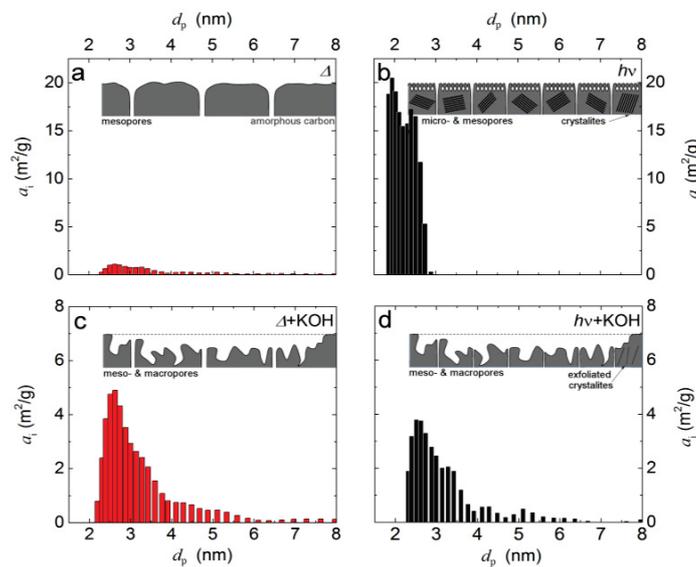


Figure 2. Pore size distribution after carbonization and activation: incremental surface area versus pore width together with the respective schematic illustration of the surface morphology. (a) thermally carbonized fibers and (b) laser carbonized fibers. The surface is etched by KOH activation introducing mesopores and exfoliating the crystalline graphitic areas see (c) and (d). The pore size distributions are calculated by applying density functional theory (DFT) to the obtained N_2 isotherms.

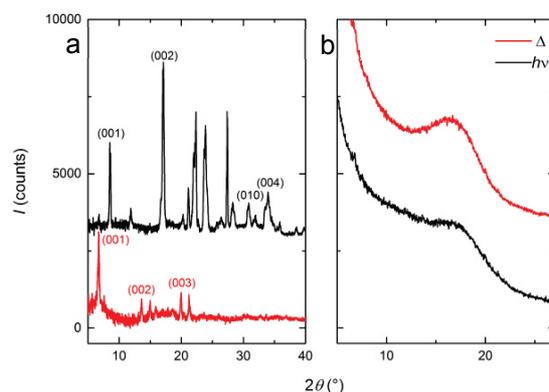


Figure 3. WAXS diffractograms of (a) the nanofiber fleeces after carbonization (red: thermally carbonized, black: laser carbonized) and (b) WAXS of the nanofiber fleeces after KOH activation. The laser carbonized sample exhibits high crystallinity after carbonization, whereas the thermally carbonized sample is mostly amorphous. After KOH absorption both samples are mostly amorphous. The values in parentheses are (hkl) Miller indices.

By contrast, thermally carbonized fibers exhibit only about $12 \text{ m}^2/\text{g}$. The volume of the pores is 19 fold higher in the laser-carbonized samples. However, a considerable fraction of pores in the laser-carbonized sample are micropores with diameters smaller than 2 nm, whereas the thermally carbonized sample exhibit exclusively mesopores ($>2 \text{ nm}$) (see Figure 2).

We determine the capacitance of fiber fleece electrodes in contact with the ionic liquid EMIM-TFSI using cyclic voltammetry in a 2-electrode setup and impedance spectroscopy in a 3-electrode setup. While the cyclic voltammograms give direct information about the capacitive behavior on a single time scale inherent to the scan rate, broadband impedance spectra provide additional information about the time scales of the capacitive processes. Note that in a 2-electrode setup, the gravimetric and the area-specific capacitance are only $\frac{1}{4}$ of the value measured in a 3-electrode setup.[14] In the following, we discuss capacitance values obtained for a *single electrode* in a 3-electrode setup.

The gravimetric capacitances C_m are ca. 1 F/g for carbon fibers produced by either of the two carbonization processes. Since the laser-carbonized sample exhibits a much larger surface area, this implies that the area-specific capacitance of this sample is quite low. To check whether this low capacitance is caused by a low electronic conductivity, we have determined the electronic conductivity of both samples.[15] For both samples, we obtained a value around 10 S/cm, so that slow double layer formation due to low electronic conductivity can be excluded as the reason for this low capacitance. At first glance, the similar conductivities are surprising, since the laser-carbonized fiber mat exhibits a much higher crystallinity as determined by WAXS (see Figure 3). Whereas, the thermally carbonized fibers exhibit Miller indices reminiscent of graphene oxide remaining from the stabilized PAN, the diffractogram of the laser carbonized sample indicates a more complete conversion into graphitic structures. However, it is well known that for crystalline PAN fibers, the crystalline regions are isolated graphitic stacks inside of an amorphous matrix.[16] Therefore, there is no percolation between graphitic structures. The conductivity of

both samples is governed by the amorphous phase. Therefore, the area-specific capacitance of the laser-carbonized samples can be limited by the accessibility of the pores for the electrolyte. To test this hypothesis, we activated the carbon fibers by means of KOH in order to open the pores for the electrolyte and to exfoliate the graphitic stacks.[17] High-resolution SEM micrographs of the activated samples show a much higher apparent roughness (Figures 1 (c) and (d)), and in addition, the activated laser-carbonized sample shows a strongly reduced crystallinity in WAXS (Figure 3). This could mean that constricted or deeper lying pores are opened during KOH activation, and mesopores emerge, as can be seen in SEM and BET analysis (see Figure 1 and Table 1). The dramatic increase of C_m after activation shows in the cyclic voltammograms in Figure 4. In the case of the thermally carbonized fibers, the area-specific capacitance is not much affected by the KOH activation, but the gravimetric capacitance increases strongly due to the increased amount of accessible internal surface. The situation is fundamentally different in the case of the laser-treated fibers. While KOH activation removes the high (but for the electrolyte inaccessible) surface area and leaves a similar porosity as in the thermally carbonized fibers ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$),

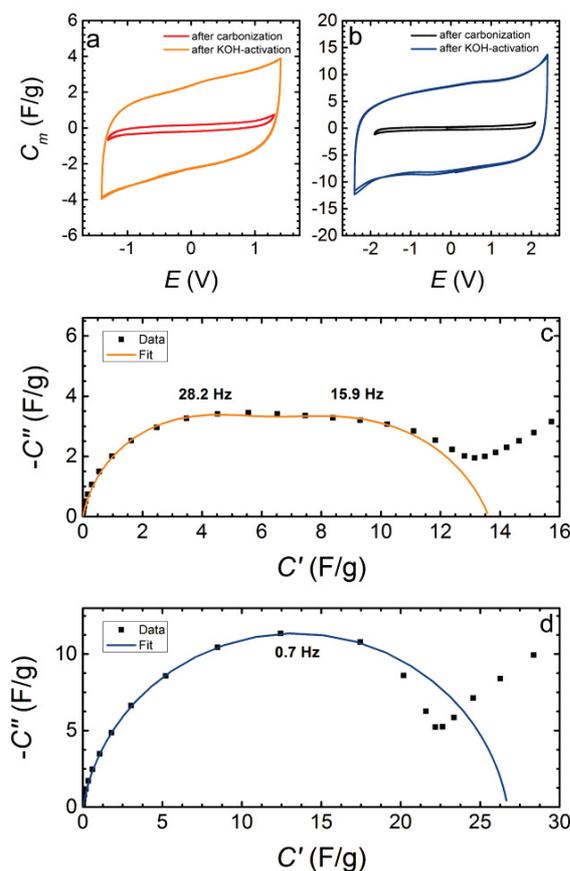


Figure 4. Cyclic voltammograms in a 2-electrode setup at a scan rate of 10 mV/s for (a) thermally carbonized fibers with (orange curve) and without KOH activation (red curve) and (b) laser carbonized fibers with (blue curve) and without KOH activation (black curve). The ionic liquid EMIM-TFSI is used as an electrolyte. Impedance data plotted in the complex capacitance plane at open-circuit potential for (c) thermally and (d) laser carbonized fibers and the respective KOH activated samples KOH. The ionic liquid EMIM-TFSI is used as an electrolyte.

Anhang

the crystallinity vanishes and gives way to an overall amorphous morphology (see Figure 3). As a result, the capacitance per area increases from $0.18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ to $23.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ after KOH treatment, clearly demonstrating a change in morphology and the improved accessibility of the pores. While the surface area is reduced during the KOH etching of the highly porous mantle, the weight specific capacitance increases from $\sim 1 \text{ F/g}$ to 25 F/g .

Impedance spectroscopy allows us to monitor the time scale of the double layer formation (see Figure 4c,d). The impedance data are plotted in the complex capacitance plane, where a semicircle refers to one capacitive process.[18–20] The frequency of the maximum of a semicircle is a measure for the time scale of the process taking place. For the KOH activated, laser carbonized fiber fleeces, a single semicircle is observed (see Figure 4d) with a time scale of $\tau = \frac{1}{2\pi \cdot 0.7 \text{ Hz}} \approx 0.2 \text{ s}$. Thus, double layer formation is sufficiently fast for applications in supercapacitors. In case of the thermally carbonized fibers, two strongly overlapping semicircles with similar time scales are observed. The time scale of the slower process $\tau \approx 0.01 \text{ s}$ is even shorter than the above value for the laser-carbonized sample. This shows that both samples are suitable as supercapacitor electrodes with fast charging/discharging characteristics.

3. CONCLUSIONS

We show that laser carbonization leads to carbon fiber fleeces with graphitic domains and high surface areas. The process of carbonization is much faster than the thermal conversion. KOH activation reduces the crystallinity in the fibers and leads to improved pore accessibility and high specific capacitances of up to 25 F/g at a_s of $154 \text{ m}^2/\text{g}$. The improved pore accessibility leads to a fast double layer charging around 0.2 s . The laser carbonization method allows for fast carbonization with control over the internal fiber morphology leading to an unprecedented area-specific capacitance of $23.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. [21] The laser carbonization coupled with KOH activation leads to materials, which exhibit great potential as filters and absorbers as well as electrode materials in electrochemical cells and capacitors.

4. EXPERIMENTALS

Experimentals and supplementary data related to this article can be found in the Supporting Information.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* e-mail:

kuehne@dwi.rwth-aachen.de,

roling@staff.uni-marburg.de.

Author Contributions

† These authors contributed equally to this work.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the AiF for financial support under Project 17973 BG. We thank Sabrina Mallmann for the help with SEM imaging, Nadine Jansen for support with fiber-spinning experiments (both at DWI), and Dr. Andreas Wego at Dralon GmbH for supplying PAN-copolymers. This work was performed in part at the Center for Chemical Polymer Technology CPT, which was supported by the EU and the federal state of North Rhine- Westphalia (Grant EFRE 30 00 883 02).

REFERENCES

- [1] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219–2251. doi:10.1002/adma.201304137.
- [2] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1293–1302. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.028.
- [3] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 463–480. doi:10.1007/s10853-013-7705-y.
- [4] S. Palade, A. Pantazi, S. Vulpe, C. Berbecaru, V. Tucureanu, O. Oprea, et al., Tunable Dielectric Properties in Polyacrylonitrile/ Multiwall Carbon Nanotube Composites, *Polym. Compos.* (n.d.) doi:10.1002/pc.23744. doi:10.1002/pc.23744.
- [5] K.P. Wang, H. Teng, The performance of electric double layer capacitors using particulate porous carbons derived from PAN fiber and phenol-formaldehyde resin, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 3218–3225. doi:10.1016/j.carbon.2006.06.031.
- [6] D. Go, P. Lott, J. Stollenwerk, H. Thomas, M. Moeller, A.J.C. Kuehne, Laser Carbonization of PAN-Nanofiber Mats with Enhanced Surface Area and Porosity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 28412–28517. doi:10.1021/acsami.6b09358.
- [7] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007)

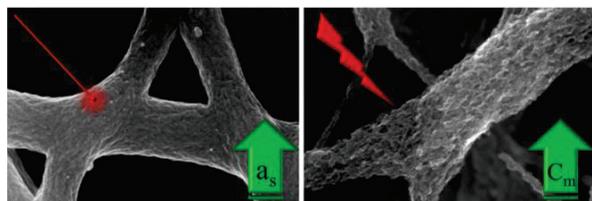
1774–1785. doi:10.1039/b618139m.

- [8] Q. Ouyang, L. Cheng, H. Wang, K. Li, Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1415–1421. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.021.
- [9] L. Zhang, Y. Lo Hsieh, Carbon nanofibers with nanoporosity and hollow channels from binary polyacrylonitrile systems, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 47–56. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.09.035.
- [10] P. Lott, J. Stollenwerk, K. Wissenbach, Laser-based production of carbon fibers, *J. Laser Appl.* 27 (2015) S29106. doi:10.2351/1.4906476.
- [11] J. Sutasinpromprae, S. Jitjaicham, M. Nithitanakul, C. Meechaisue, P. Supaphol, Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers, *Polym. Int.* 55 (2006) 825–833. doi:10.1002/pi.
- [12] M.S. a. Rahaman, a. F. Ismail, a. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1421–1432. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.
- [13] T. Ko, The Influence of Pyrolysis on Physical Properties and Microstructure of Modified PAN Fibers during Carbonization, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 589–600.
- [14] J.E. Zuliani, J.N. Caguiat, D.W. Kirk, C.Q. Jia, Considerations for consistent characterization of electrochemical double-layer capacitor performance, *J. Power Sources.* 290 (2015) 136–143. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.019.
- [15] M. Opitz, D. Go, P. Lott, S. Müller, J. Stollenwerk, A.J.C. Kuehne, et al., On the interplay of morphology and electronic conductivity of carbon fiber mats for supercapacitor applications, Submitted. (2017).
- [16] M. Longmire, P.L. Choyke, H. Kobayashi, Clearance Properties of Nano-sized Particles and Molecules as Imaging Agents: Considerations and Caveats, *Nanomedicine.* 3 (2008) 703–717. doi:10.1002/anie.201007461.Design.
- [17] S.H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, et al., KOH activation of carbon nanofibers, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1723–1729. doi:10.1016/j.carbon.2004.03.006.
- [18] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292–A300.

doi:10.1149/1.1543948.

- [19] M. Drüschler, B. Roling, Commentary on “ The interface between Au (1 1 1) and an ionic liquid ,” *Electrochim. Acta* *Jou.* 56 (2011) 7243–7245. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.099.
- [20] M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, E. F., et al., New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5090.
- [21] B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, Y. Yang, Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources.* 195 (2010) 2118–2124. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.077.

TOC image:



Wissenschaftlicher Werdegang

seit 10/2013

Promotion

bei Prof. Dr. B. ROLING

PHILIPPS-Universität Marburg

„Elektrochemische Untersuchung von Energiespeichermaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren“

10/2011 – 09/2013

Masterstudium Chemie

Universität Leipzig

Masterarbeit bei Prof. Dr. R. DENECKE

„Untersuchung von N,N-Dimethyl-diethanolammonium- β -Alaninat hinsichtlich der Wechselwirkung mit CO₂“

10/2008 – 09/2011

Bachelorstudium Chemie

Universität Leipzig

Bachelorarbeit bei Prof. Dr. R. GLÄSER

„Selektive katalytische Stickoxidreduktion mit Ethanol an metalloxidbeladenen Trägermaterialien“

08/2000 – 07/2008

Schulische Ausbildung

am Johann-Walther-Gymnasium in Torgau

Abschluss allgemeine Hochschulreife